This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

$B 32 567

ALEXIS JANIN

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Louis Janin.
Received Dec. , 1897.
Accession No. 68704 . Class No.

DIE

PROBIRKUNDE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DIE

PROBIRKUNDE.

ANLEITUNG

ZUR

VORNAHME DOCIMASTISCHER UNTERSUCHUNGEN

DER

BERG- UND HÜTTENPRODUCTE

VON

CARL A. M. BALLING,
ordentlicher Professor der Probir- und Hüttenkunde an der
k. k. Bergakademie zu Pribram.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1879.

TN550
B32

68704

Alle Rechte vorbehalten.

SEINER EXCELLENZ

HERRN

HIERONYMUS GRAFEN ZU MANNSFELD

K. K. GEHEIMER RATH UND ACKERBAUMINISTER,

LANDTAGS- UND REICHSTAGSABGEORDNETER,

ETC. ETC.

IN

EHRERBIETUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VON

CARL A. M. BALLING.

VORWORT.

Mit einer Unterbrechung von vier Jahren, welche ich in praktischer Dienstleistung zubrachte, seit 1866 mit den Collegien über Probirkunde, und als Assistent derselben Lehrkanzel, welche ich jetzt inne habe, vom Jahre 1861 an auch noch mit der Leitung der praktischen Uebungen der Studirenden im Probiren betraut, war ich bemüht, alljährlich dasjenige, was zum Vortrag bestimmt war und zu dessen praktischer Einübung die Gelegenheit geboten werden sollte, in Schriften zusammenzustellen und dieselben als Leitfaden bei meinen Vorlesungen zu benutzen. Diese Schriften wurden stetig ergänzt, sie wurden aber auch im Verhältniss der Zunahme des Stoffes und des Verdrängens älterer Probirmethoden durch neuere, sowie zum Theil auch durch das gänzliche Aufgeben einzelner früher in Anwendung gestandener Probirverfahren von manchem Antheil befreit, welcher nicht mehr zeitgemäss wurde, und nach und nach mehr der Geschichte der Probirkunst, als dieser selbst anheim fiel.

Diese Bogen haben mit der Zeit die vorliegende Gestalt angenommen, in welcher dieselben meine Schüler bereits kennen, und habe ich mich bestrebt, sie so einzurichten, dass auch Lernende als Leitfaden bei ihren Uebungen sie sollten benutzen können, wobei allerdings, wie dies als Vorstudium für die Probirkunde nothwendig ist, die Kenntniss der qualitativen Analyse vorausgesetzt wird.

Bei den bedeutenden Fortschritten, welche sämmtliche Wissenschaften stetig erfahren, ist auch der Probirkunde ein ansehnlicher Theil zugefallen, auch sie hat ihre Forscher gefunden, welche sie

förderten, und wenn diese Forschungen auch nicht gerade alle im unmittelbaren Dienste der Metallurgie geschehen sind, sondern zum Theil im Interesse der Chemie und Industrie überhaupt, so folgt daraus nur, wie nahe die Metallurgie zu so vielen der übrigen Zweige der technischen Chemie steht, und wie sehr die Docimasie durch die chemische Analyse gewinnt.

Den Proben auf nassem Wege wurde mehr Raum gewidmet, als dies bisher in den Büchern über Probirkunde geschehen ist und geschehen konnte; es ist dies theils in dem Umstande begründet, dass der nasse Weg erst später, seit etwa 2 Decennien und nach und nach nur Eingang in das Probirwesen gefunden hat, theils aber und hauptsächlich darin, dass gegenwärtig, wo es nur thunlich ist, der nasse Weg als der genauere bei Vornahme der Proben gewählt wird, wie dies z. B. nach den in jüngster Zeit gemachten Mittheilungen auf den Hütten des Unterharzes der Fall ist. (Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. 25, Heft 4, S. 133. Siehe auch dieselbe Zeitschrift Bd. 25, Lief. 5, S. 226.) Dies ist nun ein bedeutender Fortschritt der Hüttentechnik, denn es kann nie genügen, den approximativen, d. i. den sogenannten im Grossen ausbringbaren Halt zu kennen, es muss vielmehr der fragliche Gehalt einer Probesubstanz möglichst genau bestimmt werden, um aus den Resultaten der Verhüttung im Grossen im Entgegenhalt zu den durch die Proben erhaltenen Angaben die Erfolge der Gewinnungsmethode richtig beurtheilen und die letztere darnach einrichten zu können.

Von den trockenen Proben sind demnach nur jene ausführlicher behandelt, welche noch häufiger in Uebung stehen und zufriedenstellende Resultate geben, die Beschreibung und Vornahme derjenigen Proben aber, welche gegenwärtig keine Anwendung mehr finden, ganz weggelassen. Ich nehme in meinen Collegien auf die Untersuchung der im Grossen dargestellten Metalle Rücksicht und habe deshalb bei jedem Capitel das für den Hüttenmann Wichtigste darüber hier ebenfalls angeschlossen, über die Methoden der Durchführung vollkommener Analysen aber bloss Literaturnachweise gegeben.

Mit Rücksicht auf die mehr oder weniger leichte Art der Ausführung der einzelnen Probirmethoden, auf die Genauigkeit der durch dieselben erzielten Resultate und deshalb auf die mehr weniger

häufige Anwendung derselben haben nun nicht alle eine gleich erschöpfende Ausarbeitung erfahren, aber es ist bei den weniger in Anwendung stehenden wenigstens kurz das Princip mitgetheilt und immer die Quelle genannt, wo man sich eines Näheren darüber belehren kann.

Die einigen volumetrischen Bestimmungen beigeschlossenen Tabellen sind von mir berechnet und zum Theil bereits in fachwissenschaftlichen Blättern veröffentlicht worden; sie stammen aus Zeiten, wo ich mich, grösstentheils zum Selbststudium, viel mit Proben nach diesen Methoden beschäftigte, und ich kann voraussetzen, dass die Beigabe derselben nicht unwillkommen sein wird.

Die neueren Probirmethoden und Verfahrungsarten, hauptsächlich auf nassem Wege, finden sich in vielen technischen Zeitschriften zerstreut, und sie sind zum Theil aus einer in die andere übergegangen; sie finden sich aber, und es sind deren nicht wenige, nirgend vereint und systematisch geordnet, und gerade einige der neuesten sind es, welche in verhältnissmässig kurzer Zeit geprüft, erprobt und gut befunden, andere dafür aufgegeben, und jene statt diesen als currente Betriebsproben eingeführt wurden.

Ich glaube nichts übersehen zu haben, was die neuere Literatur gebracht hat, und hoffe, dass ich in dieser Hinsicht nichts schuldig geblieben bin; dass ich selbst, und zeitweise anhaltend im Probirwesen gearbeitet habe, darf ich auch unter Berufung auf einige meiner kleineren Publicationen aussprechen, und finden sich meine diesbezüglichen Erfahrungen und Wahrnehmungen an den geeigneten Stellen beigefügt.

Ich wünsche, dass das vorliegende Buch den Nutzen bringen möge, welchen ich bei Bearbeitung desselben stets vor Augen gehabt habe.

Pribram, im März 1879.

Carl A. M. Balling.

INHALTSVERZEICHNISS.

Seite

Vorwort VII

Allgemeiner Theil der Probirkunde.

Einleitung 1

Literatur 2

Objecte der docimastischen Untersuchung. Erze und Zuschläge, Leche, Speisen, Metalle und Legirungen, Schlacken, chemische Formeln derselben, Aufsuchung der Formel für eine Schlacke, Berechnung der Silicirungsstufe derselben, Ofenbrüche, Gekrätz, Geschur, Brennstoffe, Verbrennungsgase und Gase von Hüttenprocessen 5

Wagen und Gewichte. Eigenschaften einer guten Wage, Prüfung auf ihre Richtigkeit und Empfindlichkeit, Wagen des Probirers, Regeln bei dem Wägen, Methode der Substitutionswägung, Wägen mit Tara. Eigenschaften der Gewichte, Probirgewichte, Grammeagewicht, älteres Mark- und Karatgewicht, Prüfung der Gewichte, Correctionsgewichte . 11

Probirgesähe, Apparate und Geräthschaften für Proben auf trockenem Wege. Tröge, Büchsen, Löffel, Mörser und Reibschalen, Reibeplatte mit Reibehammer, Siebe, Meissel, Bohrer, Raspeln, Probehaken, Scheeren, Stockscheere, Schraubstock, Luft- und Wasserbäder, Exsiccatoren, Auftrag- und Probenbleche, Mengkapsel mit Mengspatel, Zangen, Klüfte, Schmelzlöffel, Rösthaken, Krücken, Kohlenschaufeln, Ingusse, Giessbuckel, Spiegel, Kornbürste, Probirstein mit Probirnadeln, Pincetten, Pinsel, Hämmer und Ambosse, Handblasebalg, Magnet, Loupe, Pfannen, Tiegel, Töpfe, Sichertröge 19

Oefen. Muffelöfen für Holz- und Koksfeuerung 24

„ Steinkohlenfeuerung 30

„ Gasfeuerung nach Perrot 33

Windöfen für Holzkohlenfeuerung 35

„ Steinkohlenfeuerung 40

Gebläseöfen von Deville 42

Modification desselben von Welch 44

von Sefström 44

Destilliröfen 45

Seite

Probirgefässe für Proben auf trockenem Wege. Gefässe aus Thon, Eigenschaften guten Thons für Probirgefässe und Prüfung derselben auf Feuerbeständigkeit und Widerstandskraft gegen Corrosion, Prüfung auf die Feuerbeständigkeit des Thons nach Bischof, Analysen feuerfester Thone, Prüfung auf die Feuerbeständigkeit des Thons nach Otto 46

a. Scherben. Röstscherben, Ansiedescherben, Spleissscherben, Mehlscherben 50

b. Tiegel. Passauer Tiegel, hessische Tiegel, Thonerdetiegel, Kohlentiegel, Anfertigung der letzteren, Untersätze 51

c. Tutten. Gewöhnliche Tutten und Kelchtutten 53

d. Röhren und Retorten und Muffeln 54

e. Probirgefässe aus Eisen; Tiegel, Schalen, Retorten . . 54

f. Probirgefässe aus Knochenasche und Aescher; Capellen, chemische Zusammensetzung der Knochenasche und Holzasche, Anfertigung der Capellen, Eigenschaften guter Capellen 54

g. Probirgefässe aus Kohlen oder Koks. Koks- oder Kohlencapellen 56

Probirgefässe für Proben auf nassem Wege 57

A. Für Maassanalysen. Messkolben, Messcylinder, Pipetten, Voll- und Messpipetten, Pipette von Stas, Büretten nach Mohr, Hahnbürette von Kleinert, Büretten von Gay-Lussac, Geissler, Ventilbüretten von König und Reischauer, Füllen der Büretten, Ablesen der Büretten, Prüfung der Messgefässe 57

B. Für die Electrolyse. Galvanische Elemente von Meidinger, Krüger und Pincus 71

C. Für die organische Elementaranalyse. Verbrennungsröhre, Verbrennungsofen, Kaliapparate von Liebig und Geissler, Chlorcalciumröhren, Gasometer 75

Das Löthrohr. Die Flamme, Oxydations- und Reductionsflamme, Unterlagen bei dem Löthrohrprobiren 80

Probirreagentien 85

A. Für den trockenen Weg. Reducirende Zuschläge. Holzkohle und Koks, Graphit, Darstellung reinen Graphits, Weizen- und Stärkemehl, Weinstein, schwarzer Fluss, Zucker, Talg, Colofonium, Cyankalium 85

Oxydirende Zuschläge. Kali- und Natronsalpeter, Bleiglätte, Darstellung silberfreier Glätte 87

Solvirende Zuschläge. Saure: Quarz, Glaspulver, Boraxglas, Thon. Basische: Pottasche und Soda, Natriumkaliumcarbonat, schwarzer Fluss, Bereitung desselben, Kalk, Flussspath, Eisenhammerschlag, Glätte 88

Präcipitirende Zuschläge. Eisen, Cyankalium, Ferrocyankalium, Alkalicarbonate und Aetzalkalien 90

Concentrirende Zuschläge. Blei, Eisenkies, Silber, Gold, Antimon, Arsen 90

Verflüchtigende Zuschläge. Kohle, Koks, Grafit, Kochsalz, Ammoniumcarbonat 91

Bedeckungsmittel. Glas, Kochsalz 91

Seite

B. Für den nassen Weg. Lösungsmittel. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Königswasser, Essigsäure, Wasser, Aetzammoniak 92

Fällungsmittel, Titreflüssigkeiten, Aufschliessungsmittel . . . 93

C. Löthrohrreagentien. Natriumcarbonat, Soda und Cyankalium, Borax, Phosphorsalz, Kobaltnitrat, Bereitung des letzteren 93

Prüfung der Flüsse auf ihre Reinheit und Darstellung reiner Flüsse. Pottasche und Soda, Untersuchung beider auf ihre Verunreinigungen, gewichtsanalytische und maassanalytische Bestimmung des Alkaligehaltes, Darstellung reiner kohlensaurer Alkalien. Salpeter, Prüfung desselben auf seine Reinheit, Salpeterproben von Riffault, Huss, Tabelle zu dieser Prüfung, Salpeterprobe nach Schwarz, chemische Prüfungsmethode des Salpeters nach Pelouze, indirecte Methode von Reich, Darstellung reinen Salpeters. Weinstein, Kochsalz, Borax, Reinigung derselben 94

Prüfung der Lösungsmittel auf ihre Reinheit. Destillirtes Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure 104

Prüfung der bei dem Probiren verwendeten Metalle auf ihre Reinheit und Reindarstellung derselben. Eisen, Zink, Blei, Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Antimon. Darstellung reinen Zinks und Silbers 104

Arbeiten des Probirers. Mechanische Arbeiten. Probenahme von Erzen in Schlichform und von Stückerzen, Verjüngung der Probe, Probenahme von Schlacken und Lechen. Probenahme von Metallen oder Legirungen: Bohrprobe, Aushiebprobe, Schöpfprobe, Tupfprobe, Bestimmung des Nässegehaltes 107

Chemische Arbeiten des Probirers 113

a. Auf trockenem Wege. Calciniren, Rösten (oxydirendes, reducirendes, zersetzend-verflüchtigendes), Rösten mit dem Hute, Schmelzen (oxydirendes, reducirendes, solvirendes, präcipitirendes, Saigern, mischendes Schmelzen, Umschmelzen), Sublimiren und Destilliren, Beschicken der Proben, Tabelle zur Berechnung der Beschickungen 113

b. Auf nassem Wege. Auflösen, Aufschliessen, Abdampfen, Filtriren, Filtriren unter Absaugen der Flüssigkeit, Aussüssen, Decantiren, Präcipitiren, Glühen (Trocknen), Maassanalyse 120

Verfassung der Probenscheine und Werthberechnung (Formulare) 127

Specieller Theil der Probirkunde.

Brennmaterialien.

Allgemeines 129

Untersuchung der Brennstoffe. Bestimmung des Aschengehaltes 131

Bestimmung des Feuchtigkeitgehaltes 132

Bestimmung der Kohlenausbeute 132

Bestimmung der Koksausbeute. Vergleichende Bestimmung der Backfähigkeit der Steinkohlen nach Richter 133

Bestimmung des absoluten Wärmeeffects. Methode von Berthier, Darstellung von Bleioxychlorid, Methode der Elementaranalyse, weitere Methoden von Lavoisier, Rumford, Karmarsch u. A. 133

Seite
Specifischer Wärmeeffect 140
Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile der Steinkohle 140
Bestimmung der Gasgiebigkeit der Steinkohle 141
Schwefelbestimmung in Steinkohlen. Durch Aufschliessung, durch Digestion, Methoden von Crace-Calvert und Eschka . . . 141
Phosphorgehalt der Steinkohlen 142
Bestimmung des Aequivalents fossiler Brennstoffe gegenüber Holz 143
Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate bei Brennstoffuntersuchungen. Formulare eines Probenscheines über dieselben 144
Untersuchung der Verbrennungsgase. Auffangen und Fortleiten der Gase, Untersuchungsmethode der Hohofengase von Bunsen 148
Untersuchungsmethode der Gase von Winkler 150
Untersuchungsmethode der Gase von Orsat 153
Methoden der Gasanalyse durch Verbrennung 157
Ermittelung der Wärmeeffecte der Gase. Berechnung des absoluten und pyrometrischen Wärmeeffects der Gase, Tabelle der specifischen Wärmen der Gase, pyrometrischer Wärmeeffect fester Brennstoffe, Temperaturerhöhung, Umrechnung der Gasgemenge von Volumtheilen auf Gewichtstheile 157

Eisen.

Allgemeines und Erze 164
Eisenprobe auf trockenem Wege. Deutsche Eisenprobe. Ausführung und Theorie derselben 167
Englische Eisenprobe 171
Eisenproben auf nassem Wege. Volumetrische Proben 171
Oxydationsanalysen. Eisenprobe mit Chamäleon nach Margueritte. Theorie der Probe, Darstellung des Kaliumpermanganats, Bestimmung des Titres desselben auf Ammoniumferrosulfat und metallisches Eisen, Darstellung des Ammoniumferrosulfats, Ausführung der Probe. Brown's Verfahren zur Reduction des Eisenoxydes mit Zink auf trockenem Wege, Classen's Methode zur Lösung geglühten Eisenoxydes 172
Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd, Stéwart's Methode der Berechnung vorgenommener Maassanalysen 181
Bestimmung des Eisengehaltes und beider Oxydationsstufen desselben in Silicaten nach Cooke, Willbur und Whitlesey, Leeds und Boug 184
Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate 189
Eisenbestimmung mit Kaliumbichromat nach Penny und Schabus, Theorie der Probe, Bereitung von Zinnchlorür, Darstellung des Reactivs, Ausführung der Probe, Darstellung der Zehnteljodlösung, Titriren von metallischem Eisen, Bestimmung beider Oxydationsstufen des Eisens 194
Reductionsanalysen. Bestimmung des Eisens mit Jod und Natriumhyposulfit nach F. Mohr. Theorie der Probe, Prüfung des Jods und Jodkaliums auf ihre Reinheit, Titrebestimmung

Seite

des Natriumhyposulfits, Bereitung der Stärkelösung, Ausführung der Probe, Einfluss fremder Beimengungen auf die Probenresultate . . . 198
Eisenbestimmung durch directes Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium nach Oudemans jun. Theorie und Ausführung der Probe, Modification derselben von Fresenius 201
Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate 206
Bestimmung des Eisens mit Zinnchlorür nach Weyl. Theorie und Ausführung der Probe, Verfahren zur Bestimmung des Magneteisens in Basalten nach F. Mohr (Literaturnachweis) 212
Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate 214
Eisenbestimmung mit Kupferchlorür nach Winkler 220
Andere maassanalytische Eisenbestimmungsmethoden . . 220
Colorimetrische Eisenproben 220
Gewichtsanalytische Eisenprobe von Fuchs. Theorie und Ausführung der Probe, Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd . 221
Untersuchung des Eisens 223
Bestimmung des Graphits 224
Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. Methoden von Ullgreen, Boussingault, Ryder und Weyl 224
Bestimmung des chemisch gebundenen (amorphen) Kohlenstoffs. Methode von Eggertz 228
Bestimmung des Siliciums. Darstellung von Fluorammonium, Methode von Eggertz für Stabeisen, Stahl und Roheisen. Andere Methode . 231
Bestimmung des Schwefels. Durch Digestion mit Kupferchlorid, Methoden von Gintl, Fresenius, Elliot und Eggertz 233
Bestimmung des Phosphors. Durch Aufschliessung, durch Digestion, Methoden von Eggertz und Boschelt. Bereitung der Molybdänsäureflüssigkeiten, Darstellung der ammoniakalischen Magnesiamischung 235
Bestimmung des Mangans. Methoden von Eggertz, Lippert u. A. 237
Bestimmung des Kupfers und Arsens. Kupferbestimmung nach Richter 239
Stickstoffbestimmung im Eisen (Literaturnachweis) 240
Analyse des Eisens (Literaturnachweis) 240

Kupfer.

Allgemeines und Erze 241
Kupferproben auf trockenem Wege. Deutsche Kupferprobe. Rösten, Schwarzmachen, Garmachen auf dem Scherben, Garmachen auf der Capelle 243
Cornische (englische) Kupferprobe. Rösten und Schmelzen auf Stein, Rösten des Steins, Schmelzen auf Rohkupfer, Garmachen . . . 248
Sonstige Probirverfahren für Erze, Schlacken und Legirungen . . 251
Kupferproben auf nassem Wege. Gewichtsanalytische Proben. Bestimmung als metallisches Kupfer. Modificirte schwedische Probe nach B. Kerl. Verfahren bei dieser Bestimmung nach F. Mohr 252
Elektrolytische Bestimmung des Kupfers nach Luckow. Verfahren zu Eisleben für kupferreiche Geschicke 254

Seite

Bestimmung des Kupfers als Sülfür. Methode dieser Kupferbestimmung in Kiesen, Abbränden und ausgelaugten Rückständen der Abbrände nach Fresenius 258
Volumetrische Proben. Fällungsanalysen. Kupferbestimmung als Ferrocyankupfer nach Galetti. Bereitung der Titreflüssigkeit 261
Kupferbestimmung mit Schwefelnatrium nach Pelouze. Darstellung von Schwefelnatrium 262
Methode von Vollhard 263
Reductionsanalysen. Kupferbestimmung mit Natriumhyposulfit und Jodkalium nach de Haen 263
Kupferbestimmung mit Eisenchlorid und Chamäleon nach Schwarz, modificirt von F. Mohr 264
Kupferbestimmung mit Zinnchlorür nach F. Weyl. Theorie und Einfluss fremder Beimengungen, Ausführung der Probe, Titrebestimmung des Zinnchlorürs, Bestimmung von Kupfer und Eisen . . 265
Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate 270
Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium nach Parkes. Theorie und Ausführung der Probe, Titrebestimmung des Cyankaliums 274
Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate 276
Steinbeck's Verfahren der Kupferbestimmung 280
Colorimetrische Proben. Methode von Hubert-Jaquelain. Bereitung der Normallösung, Darstellung der Probelösung, Ausführung der Probe 280
Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate 286
Methode von Heine 292
Müller's Complementärcolorimeter 292
Bestimmung von Kupferoxyd neben Kupferoxydul in Erzen 292
Untersuchung des Kupfers. Qualitative Prüfung 292
Bestimmung des Kupfers 293
Bestimmung des Arsens 294
Bestimmung des Schwefels 294
Bestimmung des Kohlenstoffs 294
Bestimmung des Phosphors in Kupferlegirungen und Phosphorkupfer . 294
Bestimmung des Kupferoxyduls nach Hampe. Darstellung chemisch reinen Silbernitrats nach Stas 295
Bestimmung des Kupferglimmers 296
Analyse des Kupfers (Literaturnachweis) 296

Silber.

Allgemeines und Erze 297
Silberprobe auf trockenem Wege. Ansiede- oder Einränkprobe. Das Ansieden, das Abtreiben, Verluste bei der Ansiedeprobe 299
Combinirte Blei- und Silberprobe 304
Tiegelschmelzprobe 304
Silberproben für Schlacken, oxydische Producte und Legirungen 306
Münzprobe (Feinprobe) 306
Hydrostatische Probe nach Karmarsch 307
Tabelle über den Feingehalt der Silbermünzen und des Probesilbers . . . 308

Seite

Tabelle über die Beschickungsverhältnisse bei der Ansiedeprobe nach B. Kerl 310
Silberproben auf nassem Wege. Fällungsanalysen. Ausfällung des Silbers mit Kochsalzlösung nach Gay-Lussac. Darstellung der Normalkochsalzlösung, der Zehntelkochsalzlösung und der Zehntelsilberlösung, Ausführung der Probe, Berechnung der Probenresultate, Fehlerquellen dieser Probe 317
Tabelle zur Aufsuchung der Probenresultate 326
Silberprobe mit Rhodansalzlösung nach Vollhard. Bereitung der Rhodansalzlösung und Titrestellung derselben, Ausführung der Probe, Titriren mit Rhodansalz nach Gay-Lussac's Methode, Modification dieser Probe von Fresenius 327
Probirmethode von Pisani 330
Untersuchung des Silbers. Bestimmung des Kupfers in Silbermünzen 330
Unterscheidung echten Silbers von silberähnlichen Legirungen 331
Verhältnisse der Zusammensetzung edler Legirungen 331
Bestimmung kleiner Mengen Blei im Silber (Literaturnachweis) . . 332

Gold.

Allgemeines und Erze 333
Goldprobe auf trockenem Wege 334
Combinirte trockene und nasse Proben. Vorarbeiten hiebei, Vorprobe, Tabelle der Goldlegirungen, Röllchenprobe, Staubprobe, Goldprobe auf den niederungarischen Hütten 335
Bestimmung des Goldes in Iridium haltenden Krätzen 341
Bestimmung des Gold- und Silbergehalts einer Legirung aus einer und derselben Menge Probesubstanz nach Lindemann 341
Genauigkeit der Resultate der Goldprobe und Einfluss fremder Beimengungen dabei 342
Jüptner's Methode der Quartation 346
Goldprobe auf nassem Wege. Chlorationsprobe von Plattner 346
Aufsuchung von Spuren von Gold nach Skey 348
Sonstige Probirverfahren. Goldprobe durch Farbenvergleichung 348
Verwaschungsprobe 348
Untersuchung des Goldes. Bestimmung von Gold, Silber und Kupfer 349
Unterscheidung echten Goldes von goldähnlichen Legirungen 349

Blei.

Allgemeines und Erze 351
Bleiproben auf trockenem Wege. Niederschlagsproben. Bleiprobe mit schwarzem Fluss und Eisen 353
Bleiprobe mit Reductionsmitteln in eisernen Tiegeln. Belgische Probe 354
Bleiprobe in schmiedeeisernen Schalen ohne Zuschläge . . 355
Bleiprobe mit Cyankalium und Blutlaugensalz nach Levol 356
Röstreductionsprobe 356

Seite

Bleiprobe für Schlacken, für oxydische Erze und Hüttenproducte. Fehlerquellen der Bleiproben 357
Combinirte Blei- und Silberprobe 358
Combinirte trockene und nasse Bleiprobe 359
Bleiproben auf nassem Wege. Gewichtsanalysen. Bestimmung des Bleies nach Storer, Modificationen dieser Probe nach Mascazzini und Mohr 360
Elektrolytische Bestimmung des Bleies nach A. Riche 361
Volumetrische Bestimmung des Bleies. Fällungsanalyse. Bleibestimmung mit Kaliumsulfat. Darstellung der Kaliumsulfatlösung, Ausführung der Probe, Bereitung des Jodkaliumpapiers . . . 361
Untersuchung des Bleies. Qualitative Prüfung 362
Bestimmung des Silbers 363
Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd nach Rammelsberg, Verfahren von Streng und Varrentrapp. Bestimmung des Antimons als Trisulfid 363
Bestimmung des Antimons bei Gegenwart von Arsen 364
Bestimmung des Wismuths nach Ullgreen 365
Bestimmung des Silbers und Wismuths nach Patera 365
Analyse des Bleies (Literaturnachweis) 365

Zink.

Allgemeines und Erze 366
Zinkproben auf trockenem Wege. Destillationsprobe 367
Messingprobe 368
Zinkproben auf nassem Wege. Volumetrische Proben. Fällungsanalysen. Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium nach Schaffner. Ausführung der Probe, Beendigung der Probe mit Anwendung von Bleipapier, Beendigung der Probe mit Anwendung von Eisenhydroxyd, Titrestellung des Schwefelnatriums, Herstellung des Bleipapiers, Einfluss fremder Beimengungen auf die Probenresultate 368
Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium nach Galetti. Modification dieser Probe nach Fahlberg 372
Bestimmung des Zinks mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer 373
Zinkbestimmung nach Schwarz 373
Bestimmungen des Zinks durch Gewichtsanalyse. Methode von Hampe 374
Elektrolytische Bestimmung des Zinks nach A. Riche . . . 375
Bestimmung des metallischen Zinks im Zinkstaub nach Fresenius 375
Untersuchung des Zinks. Qualitative Prüfung 378
Bestimmung des Eisens im Zink 378
Bestimmung des Zinks auf galvanisirtem Eisen 378

Platin.

Erze 380
Platinproben auf trockenem Wege. Platinbestimmung in Erzen, Bestimmung des Sandgehaltes in der rohen Platina, Platinbestimmung in den Rückständen von der Platindarstellung 380

Seite
Docimastische Probe für Legirungen nach Chaudet 381
Platinproben auf nassem Wege. Platinbestimmung in Erzen, Methode von Schneider 383
Bestimmung des Platins in Platinmünzen 383
Bestimmung des Platins in Legirungen mit Gold, Silber und Palladium nach Wittstein 384

Quecksilber.

Erze 385
Quecksilberproben auf trockenem Wege. Destillationsprobe. Modificationen dieser Probe von Berthier, Rose, Erdmann und Marchand 386
Amalgamprobe nach Eschka 387
Quecksilberproben auf nassem Wege. Methoden von Scheerer, Mohr, Hempel und Liebig 388
Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers 389
Untersuchung des Quecksilbers. Qualitative Prüfung 389

Zinn.

Erze 390
Zinnproben auf trockenem Wege. Deutsche Zinnprobe 391
Cornische Zinnprobe 391
Bronzeprobe nach Winkler 391
Zinnprobe mit Cyankalium nach Levol 392
Probe für Zinnschlacken 392
Combinirte trockene und nasse Zinnproben. Proben für Zinnerze mit viel metallischen Verunreinigungen. Verfahren von Levol, Verfahren von Moisenet, Proben für Schlacken, für Email und für Wolfram haltende Erze 392
Zinnproben auf nassem Wege. Maassanalysen. Bestimmung des Zinns in alkalischer Lösung nach Lenssen 393
Methode von Pellet und Allart 393
Untersuchung des Zinns. Qualitative Prüfung 394
Bestimmung des Antimons im Zinn nach Gay-Lussac 395
Bestimmung des Arsens im Zinn nach Gay-Lussac 395
Bestimmung von Arsen und Antimon im Zinn nach Vohl 395
Bestimmung von Zinnoxydul im Zinn 395
Bestimmung des Wolframs im Zinn 396
Bestimmung des Phosphors im Phosphorzinn 396
Untersuchung der Bronzemünzen nach E. Busse 397

Nickel.

Erze 398
Nickelprobe auf trockenem Wege. Rösten, Arseniciren, reducirend solvirendes Schmelzen, solvirendes Schmelzen zur Verschlackung des Arseneisens, Desarseniciren, oxydirend solvirendes Schmelzen zur Verschlackung des Arsenkobalts 399

Seite

Nickelproben auf nassem Wege. Volumetrische Proben. Bestimmung des Nickels und Kupfers mit Schwefelnatrium nach Küntzel 403
Bestimmung des Nickels und Kobalts 404
Elektrolytische Bestimmung des Nickels 404
Gewichtsanalytische Bestimmung des Nickels und Kobalts in Erzen, Lechen und Speisen nach Fresenius 404
Bestimmung des Kobalts und Nickels bei Gegenwart von Zink 406
Bestimmung des Nickels in Kiesen und Lechen nach S. Chenay und S. Richards 406
Untersuchung des Nickels. Qualitative Prüfung 407
Bestimmung des Kohlenstoffs im Nickel 407
Untersuchung der Nickelmünzen nach E. Busse 407

Kobalt.

Erze 409
Kobaltprobe auf trockenem Wege. Probe auf Blaufarbenglas. Probe auf die Farbenintensität, Probe auf die Reinheit des Farbentons . . . 410
Untersuchung des Safflors 412
Kobaltproben auf nassem Wege. Maassanalysen. Ausfällung des Kobalts aus salzsaurer Lösung als Oxydhydrat mittelst Chamäleon nach Winkler. Darstellung reinen metallischen Kobalts. Bereitung des Quecksilberoxyds 413
Maassanalytische Bestimmung des Kobalts bei Gegenwart von Arsensäure 414
Colorimetrische Methode der Kobaltbestimmung 415
Gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts. Bestimmung durch Elektrolyse 415

Wismuth.

Erze 417
Wismuthproben auf trockenem Wege. Saigerprobe, Probe in Tutten, Probe mit Cyankalium nach Rose 417
Wismuthproben auf nassem Wege. Qualitative Prüfung . . . 418
Quantitative Bestimmung des Wismuths 418

Antimon.

Allgemeines und Erze 419
Antimonproben auf trockenem Wege. Saigerprobe auf rohes Schwefelantimon 420
Probe auf Antimonmetall. Niederschlagsprobe 420
Probe auf Antimon mit Blutlaugensalz und Cyankalium nach Levol 420
Röstreductionsprobe 420
Antimonproben auf nassem Wege. Volumetrische Probe. Directe Bestimmung des Antimons mit Zehnteljodlösung nach F. Mohr 421
Gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons nach Becker 421

Seite

Untersuchung des Antimons. Qualitative Prüfung 422
Bestimmung des Arsens in Antimon 422
Bestimmung des Schwefelarsens im käuflichen Schwefelantimon nach Wackenroder 422

Uran.

Erze 423
Proben auf Uran. Gewichtsanalytische Bestimmung von Uranoxyduloxyd 423
Maassanalytische Bestimmung des Urans mit Chamäleon . . . 424
Technische Probe auf Urangelb. Prüfung auf die Reinheit der Farbe 425
Prüfung eines Rückhalts von Uran in den Filtraten von der Urangelberzeugung 425
Analyse der Uranoxydalkalien (Literaturnachweis) 425

Chrom.

Erze 426
Proben auf Chrom. Maassanalytische Bestimmung des Chromoxyds 426
Gewichtsanalytische Bestimmung des Chromoxyds nach Genth 427
Methode von J. Blodget Britton 428
Bestimmung des Chroms in Eisensorten nach Blair 429
Aufschliessungsmethoden für Chromeisensteine nach Kayser und Dittmar 429

Mangan.

Allgemeines und Erze 431
Manganproben. Maassanalysen. Bestimmung des Mangans in Eisenerzen nach F. Mohr. Herstellung der Reactivflüssigkeit und Prüfung ihres Titres 433
Bestimmung des Mangan's mit Chamäleon nach Winkler 435
Bestimmung des nutzbaren Braunsteins in Manganerzen (Braunstein) durch Maassanalyse 435
Gewichtsanalysen. Bestimmung des nutzbaren Manganüberoxyds in Erzen nach Will-Fresenius, modificirt von F. Mohr 436
Methode von Fikentscher-Nolte 437
Methoden von Levol und F. Mohr 438
Elektrolytische Bestimmung des Mangans nach A. Riche 438
Bestimmung der einzelnen Oxydationsstufen des in einem Manganerz enthaltenen Mangans nach F. Mohr 438
Einfluss fremder Beimengungen auf den Werth des Braunsteins 439
Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes des Braunsteins 440

Seite

Arsen.

Allgemeines und Erze 441
Arsenproben auf trockenem Wege. Probe auf metallisches Arsen. Sublimirprobe 442
Probe auf arsenige Säure 442
Proben auf gefärbte Arsengläser. Probe auf rothes Arsenglas. Realgarprobe 442
Probe auf gelbes Arsenglas (Rauschgelb, Auripigment) . . 443
Arsenproben auf nassem Wege. Gewichtsanalytische Bestimmung des Gesammtarsengehaltes 443
Maassanalytische Bestimmung der arsenigen Säure nach F. Mohr. Titrebestimmung der Zehnteljodlösung 444
Arsenbestimmung nach Clermont und Frommel 445

Schwefel.

Allgemeines und Erze 446
Schwefelprobe auf trockenem Wege. Bestimmung der Lechgiebigkeit eines Erzes. Lechprobe (Rohsteinprobe) 447
Bestimmung des Lechrückhalts einer Schlacke 448
Bestimmung der ausbringbaren Schwefelmenge aus Schwefelerden und Kiesen. Schwefelprobe 448
Schwefelprobe von Gerlach 448
Annähernde Bestimmung einer möglichen Schwefelausbeute aus Kiesen nach Anthon 449
Prüfung quarziger Kiese auf ihren Gehalt an reinem Schwefelkies nach Anthon 450
Schwefelproben auf nassem Wege. Gewichtsanalyse. Bestimmung des Röstgrades eines Erzes oder Hüttenproductes 450
Maassanalysen. Methoden von Anthon, Wildenstein, Pelouze, und Kolb 451
Bestimmung des Schwefelgehaltes in kupferhaltenden Kiesen und Abbränden nach Fresenius 452
Maassanalytische Bestimmung des Schwefeldioxyds in Röstgasen 453

Kochsalz.

Allgemeines 456
Chemische Untersuchung des Kochsalzes nach Fresenius. Bestimmung des Chlors 456
Bestimmung der Schwefelsäure 457
Bestimmung des Kalks und der Magnesia 457
Bestimmung des Natrons 458
Bestimmung des Wassers 458
Scala für das auf den österreichischen Salinen gebräuchliche Pfündigkeitsaräometer 458

Seite

Formeln zur Berechnung der Pfündigkeit und Löthigkeit der Salzsoolen nach Buchholtz 459
Scala zur Aufsuchung des Procentgehaltes der Soolen nach Bischof . . 459

Nachtrag.

Tabelle zur Berechnung der Probenresultate der Eisenbestimmung mit Jod und Natriumhyposulfit nach F. Mohr 460

Anhang.

Tabelle der Atomgewichte und der specifischen Gewichte der Elemente . 466
Tabelle zur Vergleichung einiger Pfundgewichte unter einander und mit dem Kilogramme 468
Tabelle der Schmelztemperaturen der Metalle 469
Bezeichnung der Temperaturen 469
Alphabetisches Register 471

Verzeichniss der Figuren[1]).

			Seite
Fig.	1.	Analytische Wage	13
„	2.	Kornwage	14
„	3.	Luftbad	19
„	4.	„ nach Stein	20
„	5.	Wasserbad	21
„	6.	Exsiccator	21
„	7.	Mengkapsel	22
„	8.	Mengspatel	
„	9.	*a* und *b*. Gabelkluft	
„	10.	Kornzange	
„	11.	*a* und *b*. Tiegelzangen	
„	12.	Schmelzlöffel	
„	13.	Rühr- oder Rösthaken	
„	14.	Muffelkrücke	
„	15.	Inguss	
„	16.	Spiegel	23
„	17.	Muffel	24
„	18.	*a* und *b*. Reihenfolge der Proben auf dem Probenbrette und in der Muffel	26
„	19.	Transportabler Holzkohlenmuffelofen mit Rost	26
„	20. 21.	Transportable Holzkohlenmuffelöfen ohne Rost	27
„	22.	Transportabler Koksmuffelofen aus Thonplatten	28
„	23. 24.	Feststehender Koksmuffelofen der Pariser Münze	29 und 30
„	25. 26. 27.	Muffelofen für Steinkohlenfeuerung	31 und 32
„	28.	Vorsetzstein	32
„	29.	Gasmuffelofen nach Perrot	34
„	30. 31. 32.	Feststehender zweiachsiger Windofen	36 und 37
„	33. 34. 35.	Feststehender einachsiger Windofen	37

[1]) Die in und neben den Figuren verzeichneten Maasse bedeuten Millimeter oder Centimeter.

		Seite
Fig. 36. 37.	Transportabler Windofen	38 und 39
„ 38.	Kleiner transportabler Windofen	39
„ 39. 40. 41.	Windofen für Steinkohlenfeuerung	41, 42 und 43
„ 42.	Vorderansicht der Probiröfen auf Pribramer Hütte	43
„ 43.	Gebläseofen von Deville	44
„ 44.	Modification desselben von Welch	44
„ 45.	Gebläseofen von Sefström	45
„ 46.	Destillirofen zu Idria	46
„ 47.	Zur Prüfung auf die Feuerfestigkeit der Thone	49
„ 48.	Röstscherben	50
„ 49.	Ansiedescherben	50
„ 50. 51.	Spleissscherben	50
„ 52.	Spleisshaken	51
„ 53.	Mehlscherben	51
„ 54.	*A.* Form zur Anfertigung der Kohlentiegel	52
„ 54.	*B.* Nonne dazu	53
„ 55.	Ausgefütterter Kohlentiegel mit Mönch	53
„ 56. 57.	Tutten	53
„ 58.	Kelchtutte	53
„ 59.	Capellenform	56
„ 60.	Capelle	56
„ 61. 62.	Messkolben	58
„ 63.	Messcylinder	59
„ 64. 65. 66.	Vollpipetten	59 und 60
„ 67.	Pipette von Stas	60
„ 68. 69.	Ausflussspitzen der Pipetten (Tauchspitzen)	60
„ 70. 71. 72.	Saugspitzen der Pipetten	61
„ 73.	Unteres Ende der Mohr'schen Bürette	61
„ 74.	Quetschhahn aus Messing	62
„ 75.	„ „ Horn	62
„ 76.	Unterer Theil der zusammengestellten Bürette	62
„ 77.	Quetschhahnbürette im Gestell	63
„ 78.	„ „ „ „	64
„ 79.	Zur Füllung der Bürette	64
„ 80.	Verschluss der Bürette am oberen Ende	64
„ 81.	Hahnbürette von Kleinert	65
„ 82.	Bürette von Gay-Lussac	66
„ 83. 84.	Zur Construction der Gay-Lussac'schen Bürette	67
„ 85.	Bürette von Geissler	67

		Seite
Fig. 86. 87. 88.	Zur Erläuterung des Ablesens der Büretten	68
„ 89.	Ventilbürette von König	69
„ 90.	„ „ Reischauer	70
„ 91.	Galvanisches Element von Meidinger	73
„ 92.	„ „ „ Krüger	
„ 93.	„ „ „ Pinkus	74
„ 94.	Apparat zur organischen Elementaranalyse	76
„ 95.	Verbrennungsofen von Liebig	77
„ 96.	Kaliapparat von Liebig	78
„ 97.	„ „ Geissler	
„ 98.	Gasometer	
„ 99. 100.	Löthrohr	80
„ 101.	Kerzenflamme	81
„ 102.	Reductionsflamme	82
„ 103.	Oxydationsflamme	
„ 104.	Kohlensäurebestimmungsapparat nach Mohr	96
„ 105.	Apparat zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter	102
„ 106.	Wagschale einer Wage für Nässegehaltsbestimmungen	111
„ 107.	Apparat zur Bestimmung der Gasgiebigkeit der Steinkohlen	141
„ 108.	Gasbürette von Winkler	151
„ 109.	Apparat zur Untersuchung der Rauchgase von Orsat	153
„ 110.	„ zu Auflösungen bei Luftabschluss	177
„ 111.	„ zur Eisenprobe nach Fuchs	222
„ 112.	„ „ Kohlenstoffbestimmung nach Ullgreen	225
„ 113.	„ „ Schwefelbestimmung im Roheisen nach Fresenius	234
„ 114. 115. 116.	Fällungsapparate für die elektrolytische Kupferbestimmung	255 und 257
„ 117.	Vergleichungsröhren für die colorimetrische Kupferprobe	282
„ 118. 119. 120.	Gay-Lussac'scher Silbertitrirapparat, modificirt von v. Lill	321 bis 323
„ 121.	Silbertitrirapparat mit constantem Niveau und Stas'scher Pipette von Sire	325
„ 122.	Goldsolutionskölbchen	338
„ 123. 124. 125. 126. 127. 128.	Goldprobenapparat nach Johnson Matthey u. Comp.	345
„ 129.	Goldprobenapparat nach Johnson Matthey u. Comp.	345
„ 130.	Apparat zur Werthbestimmung des Zinkstaubs nach Fresenius	377
„ 131.	Apparat zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans nach F. Mohr	434
„ 132.	Apparat zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans	436
„ 133.	Apparat zur Schwefelbestimmung nach Gerlach	449
„ 134.	Apparat zur Bestimmung des Schwefeldioxyds in Röstgasen	454

Allgemeiner Theil der Probirkunde.

EINLEITUNG.

Die Probirkunde, Docimasie, ist diejenige Wissenschaft, welche Erze und Hüttenproducte auf ihre nutzbaren, im Grossen mit Vortheil darstellbaren Bestandtheile untersuchen lehrt; die zu dieser Untersuchung bestimmten Substanzen nennt man das Probirgut, die sämmtlichen bei der Untersuchung selbst vorzunehmenden Arbeiten begreift man unter dem Ausdruck Probiren, und den Techniker, welcher diese Arbeiten vornimmt, nennt man einen Probirer (Wardein).

Der durch die Probe ermittelte Gehalt eines technisch nutzbaren Körpers dient nicht nur als Grundlage für die Werthberechnung der hältigen Substanz — Einlösungsproben —, sondern auch zur Controle des technischen Betriebes im Grossen hinsichtlich der ausgebrachten Menge sowohl als auch des dabei befolgten Verfahrens insofern, als im Kleinen angestellte Versuche über Ausbringen, dann über zweckmässige Gattirung und Beschickung Schluss und Urtheil auf etwaige Modificationen oder Vervollkommnungen des Grossbetriebs gestatten — Controle- und Betriebsproben —.

Der häufig raschere, aber auch viel ungenauere Weg zur Vornahme der Proben ist der trockene; hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit macht hier nur die Probe auf Silber (Gold) durch Cupellation eine Ausnahme, da geringe Silbergehalte mit grösster Schärfe nur auf trockenem Wege bestimmt werden können, hingegen hohe Silbergehalte für die Wahl einer Probirmethode auf nassem Wege entscheiden.

Sicherer und genauer und in vielen Fällen auch in kürzerer Zeit erhält man die Resultate auf nassem Wege.

Die Proben auf trockenem Wege ahmen meistentheils die im Grossen angewendeten Operationen nach. Die Proben auf nassem Wege sind entweder maassanalytische, d. i. volumetrische, oder elektrolytische, oder colorimetrische Proben, und häufig finden gewichtsanalytische Bestimmungen Anwendung. Die letzteren Methoden fallen strenge genommen ausserhalb des Rahmens der Probirkunde, sie gehören eigentlich der analytischen Chemie an, von welcher sie die Probirkunde entlehnt hat. Aber in sofern, als der Unterschied dieser beiden Wissenschaften darin besteht, dass durch die vorgenommenen Proben immer nur ein Bestandtheil des Probegutes in möglichst kürzester Zeit bestimmt werden soll, während durch die Analyse bei viel Aufwand an Zeit alle Bestandtheile einer zu prüfenden Substanz aufzusuchen und zu bestimmen sind, adaptirt die Probirkunde mit vollem Recht einzelne Untersuchungsmethoden der Gewichtsanalyse.

Da nun hauptsächlich in neuester Zeit die Proben auf nassem Wege jene auf trockenem Wege immer mehr verdrängen, könnte die Docimasie als ein integrirender Bestandtheil der analytischen Chemie angesehen werden; ursprünglich beschränkte sich die Docimasie allerdings auf die Ermittelung der gesuchten Bestandtheile bloss auf feurig-flüssigem Wege, aber auch sie hat ihre Fortschritte gemacht, vielfache Verbesserungen und Vereinfachungen erfahren, und war gezwungen, um den jeweilig gestellten Anforderungen zu genügen, sich immer mehr den neueren Bestrebungen anzuschliessen und zum grossen Theile jenen Weg zu verlassen, auf welchem zu wandeln sie von Alters her gewohnt war, wobei oft Fehler bis zu mehreren Procenten nicht viel bedeuteten und einem gewissen Ausgleichsmodus unterlagen.

Die jedenfalls ungenauen Resultate, welche man selbst bei viel Fleiss, Uebung und Aufmerksamkeit bei Vornahme der Proben auf trockenem Wege erhält, und die im besten Falle sich der Wahrheit nähern, die Fortschritte der Hüttentechnik, welche die durch die trockene Probe gebotenen Remedien entbehrlicher machen, dann der Bergmann, welcher hiervon Kenntniss nahm, und demzufolge seine Producte höher bewerthete; der Hüttenmann selbst, welcher so in scientifischer und mercantiler Richtung in die Lage versetzt war, genauere Rechenschaft über die Erfolge seiner Manipulationen fordern zu müssen: alles dies ist Grund, dass die Probirkunde neuerer Zeit, wo nur möglich, auf den nassen Weg gedrängt wurde, und so allerdings der analytischen Chemie jetzt näher steht als früher, ohne indess ihre Selbstständigkeit als Wissenschaft und Kunst aufgegeben zu haben.

Literatur.

Bei der Zusammenstellung der nachstehenden Werke sind aus jüngerer Zeit jene nicht aufgenommen worden, welche vorwaltend das Hüt-

tenwesen, behandeln, und worin die Probirkunde bloss einen accessorischen Theil der Hüttenkunde ausmacht.

Ueber Probirwesen sind die folgenden Werke erschienen:

G. Agricola, De re metallica, Lib. XII., Basilä 1547. Deutsch von Lehmann, Freiberg 1812.
Modestin Fuchsen's Probirbüchlein, 1567.
Lazarus Erker, Beschreibung aller fürnehmsten Erzt und Bergwerksarten etc. Prag 1574 und Frankfurt a. M. 1629.
David Beuther, Zwei rare chymische Tractaten etc., Leipzig 1717.
A. Barba, Docimasie oder Probir- und Schmelzkunst, übersetzt aus dem Französischen von M. Godas, Wien 1749.
K. E. Gellert, Anfangsgründe der Probirkunst, Leipzig 1755.
O. Gmelin, Chemische Grundsätze der Probir- und Schmelzkunst, Halle 1786.
J. A. Cramer, Anfangsgründe der Probirkunst etc. von Gottling, Leipzig 1794.
Vauquelin, Handbuch der Probirkunst. Deutsch von Wolf und Klapproth, Königsberg 1800.
F. Hollunder, Versuch einer Anleitung der mineralurgischen Probirkunst, Nürnberg 1826 und 1827.
E. Joice, Praktische Anleitung zur chemischen Analytik und Probirkunst etc. Aus dem Englischen deutsch von Waldauf von Waldenstein, Wien 1827.
P. Berthier, Handbuch der Probirkunst etc. Deutsch von Hartmann, Nürnberg 1834.
C. Hartmann, Die Probirkunst etc., Weimar 1838.
Th. Bodemann, Anleitung zur berg- und hüttenmännischen Probirkunst, Clausthal, zweite Auflage 1857.
B. Kerl, Die metallurgische Probirkunst, Leipzig 1866.

Einzelne Partien des Probirwesens werden behandelt von:

Sage, Die Kunst, Gold und Silber zu probiren. Paris 1780 und Reval 1782. (Letzteres deutsch.)
Strathing, Chemisches Handbuch für Probirer, Gold- und Silberarbeiter. Aus dem Holländischen von Schultes, Augsburg und Leipzig, ohne Jahreszahl.
Gay Lussac, Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch von Liebig, Braunschweig 1833.
J. G. Mulder, Die Silberprobirmethode. Deutsch von Grimm, Leipzig 1859.
J. Volhard, Die Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium, Leipzig 1878.
v. Huber, Anleitung durch Colorimetrie den Kupfergehalt von Erzen und Hüttenproducten schnell und genau zu ermitteln, Wien 1852.
F. Kerstein, Vollständige praktische Anleitung zur Zinnprobirkunst etc., Quedlinburg und Leipzig 1831.
C. A. M. Balling, Die Probirkunde des Eisens und der Brennmaterialien, Prag 1868.
B. Kerl, Grundriss der Eisenprobirkunst, Leipzig 1875.

Das Löthrohrprobiren behandeln folgende Werke:

J. Berzelius, Die Anwendung des Löthrohrs etc., zweite Auflage, Nürnberg 1828.
L. Lenz, Löthrohrschule, Gotha 1848.
J. Krüger, Leitfaden zu qualitativen Untersuchungen mittelst des Löthrohrs, Berlin 1852.

B. Kerl, Leitfaden beim Löthrohrprobirunterricht, Clausthal 1851 und 1862.
C. Hartmann, Untersuchung mit dem Löthrohr, Leipzig 1862.
F. v. Kobell, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittelst einfacher chemischer Versuche, achte Auflage, München 1864.
Th. Scheerer, Löthrohrbuch, zweite Auflage, Braunschweig 1857.
C. F. Plattner, Die Probirkunst mit dem Löthrohre, dritte Auflage, Leipzig 1853. Die vierte und fünfte Auflage von Th. Richter, Leipzig 1865 und 1877.
K. Birnbaum, Löthrohrbuch, Braunschweig 1872.
J. Hirschwald, Löthrohrtabellen, Leipzig und Heidelberg 1875.
J. Landauer, Die Löthrohranalyse, Braunschweig 1876.
J. Landauer, Systematischer Gang der Löthrohranalyse, Wiesbaden 1878.

Lehrbücher über analytische Chemie sind die nachstehenden:

R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 14te Auflage, Braunschweig 1874.
R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6 Auflage, Braunschweig 1871. 1. Bd. und Liefg. 1 u. 2 des 2. Bandes.
C. F. Rammelsberg, Anfangsgründe der quantitativen mineral. und metallurg. analyt. Chemie, 2te Auflage, Berlin 1863.
C. F. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, Leipzig 1860.
F. Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen 1861.
L. E. Rivot, Handbuch der analytischen Mineralchemie. Deutsch von Remelé, Leipzig 1863.
H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie, herausgegeben von Finkener, Leipzig 1865.
R. Richter, Leitfaden zum Unterricht in der quantitat. analytischen Chemie, Freiberg 1853.
L. Stahl, Allgemeiner Gang der qualitat. chemischen Analyse, Berlin 1862.
H. Will, Anleitung zur qualitat. chemischen Analyse, mit Tafeln, 10. Auflage, Leipzig 1878.
F. L. Sonnenschein, Anleitung zur quantitat. chemischen Analyse, Berlin 1864.
K. Birnbaum, Leitfaden der chemischen Analyse, Leipzig, 3. Auflage 1877.
W. Hampe, Tabellen zur qualitat. chemischen Analyse, Clausthal 1868.
A. Classen, Grundriss der analytischen Chemie, Stuttgart 1875.
F. Beilstein, Anleitung zur qualitat. chemischen Analyse, 4. Auflage, Leipzig 1878.
N. Menschutkin, Analytische Chemie. Aus dem Russischen deutsch von O. Bach, Leipzig 1878.
Marchand, Chemische Tafeln zur Berechnung der Analysen, Leipzig 1847.
R. Weber, Atomgewischtstabellen zur Berechnung der bei analyt. chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate, Braunschweig 1852.
P. Bolley, Handbuch der technisch chemischen Untersuchungen, 3. Auflage, Leipzig 1865.

Ueber Maassanalyse sind erschienen:

F. Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, 4. Auflage, Braunschweig 1874.
H. Schwarz, Praktische Anleitung zur Maassanalyse, 2. Auflage, Braunschweig 1853.
H. Schwarz, Ueber die Maassanalyse, besonders in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des technischen Werthes der chemischen Handelsproducte, 2. Auflage, Braunschweig 1873.

Schwertfeger, Die Maassanalyse, Regensburg 1857.
N. Gräger, Die Maassanalyse, Weimar 1866.
E. Fleischer, Kurzgefasstes Lehrbuch der Maassanalyse, Leipzig 1867.
E. Fleischer, Die Titrirmethode als selbstständige quantitative Analyse, Leipzig 1871.
R. Rieth, Die Volumetrie oder chemische Maassanalyse, Bonn 1871.

Ueber Gasanalyse sind zu registriren:

R. Bunsen, Gasometrische Methoden, zweite Auflage, Braunschweig 1877.
C. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, Freiberg 1876 bis 1878, Heft 1 und 2.

Objecte der docimastischen Untersuchung.

Die Objecte, welche zur docimastischen Untersuchung gelangen, sind:

1) Erze und hältige Zuschläge.
2) Leche oder Steine.
3) Speisen.
4) Metalle, Legirungen und Amalgame.
5) Schlacken und andere Abfälle der Hüttenprocesse.
6) Brennstoffe.
7) Verbrennungsgase und Gase von Hüttenprocessen.

Mit dem Namen Erze werden nur diejenigen Mineralien bezeichnet, aus welchen sich im Grossen die Metalle mit Vortheil ausbringen lassen, und müssen die Erze dann in jenem Zustande der Probe unterworfen werden, in welchem sie unmittelbar zur Darstellung des darin enthaltenen Metalls dienen.

Die Erze enthalten die Metalle entweder:

a) Gediegen (Au, Ag, Cu, Bi).
b) An Sauerstoff gebunden als Oxyde (Fe_2O_3, Fe_3O_4, SnO_2, ZnO etc.).
c) Als Oxyde in Verbindung mit Wasser, als Hydroxyde ($Zn[OH]_2$, $Fe_2[OH]_6$).
d) Als Oxyde in Verbindung mit Säuren, als Salze ($FeCO_3$, $PbCO_3$, $CuSO_4$).
e) In Verbindung mit Schwefel, Antimon und Arsen (Cu_2S, PbS, Sb_2S_3).
f) In Verbindung mit Chlor (selten) ($AgCl$).
g) In irgend einer Verbindung mit einer anderen Verbindung desselben Metalls ($2CuCO_3 + Cu[OH]_2$).
h) In irgend einer Verbindung im Gemenge mit anderen Erzen (PbS mit ZnS, PbS mit FeS_2 und ZnS, PbS mit FeS_2, ZnS und $FeCO_3$).

Diejenigen Materialien, welche Behufs eines möglichst vollständigen Ausbringens der Metalle mit verschmolzen werden, nennt man Zuschläge, und solche, welche zugleich mehr oder weniger der auszubringenden Metalle enthalten, heissen hältige Zuschläge. Dieselben sind theils natürlich vorkommende Mineralien, (z. B. Ankerit), theils Producte des Hüttenbetriebes (Schlacken, Herd, Krätzen, Glätte etc.).

Leche oder Steine sind Schwefelmetalle und diejenigen Zwischenproducte, welche bei der Verhüttung von Schwefelverbindungen der Metalle entweder absichtlich erzeugt werden, oder als bei der Verhüttung der Erze und Erzeugung des Metalls nicht beabsichtigt dennoch abfallen; sie enthalten theils nur eines, theils mehrere der auszubringenden Metalle, welche darin wieder an Schwefel gebunden vorkommen (Kupferleche, Bleistein).

Speisen sind Arsen und Antimon haltende Zwischenproducte, welche bei Verarbeitung solcher Erze abfallen, welche diese beiden Metalle enthalten, wobei manchmal ihre Gewinnung beabsichtigt, manchmal ihr Abfall ein zufälliger und dann nicht gern gesehener ist; sie halten stets Antheile der auszubringenden Metalle an Arsen oder Antimon gebunden zurück (Nickelspeise, Bleispeise).

Legirungen nennt man die Mischungen der Metalle unter einander, und die Verbindungen der Metalle mit Quecksilber nennt man speciell Amalgame. Sie sind mit alleiniger Ausnahme der Kupfernickellegur, welche schon Handelsproduct ist, Zwischenproducte, welche einer weiteren Raffination oder Trennung der Metalle unterworfen werden (Werkblei, goldhaltendes Silber, Schwarzkupfer).

Die Metalle sind die Educte des Hüttenbetriebes, d. i. die für sich dargestellten einfachen Stoffe, welche in den Erzen enthalten waren, und deren Gewinnung beabsichtigt war; sie sind jedoch nie ganz rein, und enthalten immer noch geringe Antheile derjenigen Metalle, welche mit dem Educt in dem Erze vorkamen, jedoch so wenig davon, dass sie nicht mehr als Legirungen zu betrachten sind, vielmehr werden die geringen Mengen fremder in dem Metalle enthaltener Bestandtheile als dessen Verunreinigungen angesehen. Diese Verunreinigungen rühren jedoch nicht immer von dem Erze oder von diesem allein her, sondern sie stammen zum Theil auch von den mit verarbeiteten Zuschlägen oder von den bei der Verhüttung angewendeten Brennstoffen.

Schlacken, Silicatschlacken nennt man die bei den Hüttenprocessen abfallenden mehr oder weniger gesättigten Verbindungen der in den Erzen enthalten gewesenen Kieselsäure mit Erden und Metalloxyden. Bei einigen Raffinirprocessen erhält man solche Schlacken, welche nur aus Metalloxyden oder vorwaltend aus solchen bestehen, solche Raffinirschlacken nennt man Oxydschlacken; sie dienen wieder als hältige Zuschläge bei anderen Schmelzoperationen, um das in ihnen enthaltene Metall wieder zu gewinnen (Glätte, Spleissabzüge, Frisch- und Schweissofenschlacken). Schlacken mit hohem Gehalt an Thonerde, in

welchen diese als amphoterer Körper als die Rolle einer Säure übernehmend angesehen werden kann, nennt man Aluminatschlacken. Sie sind sehr strengflüssig und werden nirgend absichtlich erzeugt, auch ist unsere Kenntniss über diese Verbindungen noch sehr unvollständig.

Eine möglichst genaue Kenntniss von den Eigenschaften und dem Verhalten der Silicatschlacken ist für den Hüttenmann von hoher Wichtigkeit, denn dieselben sind dasjenige Product des Hüttenbetriebes, welches wesentlichen Einfluss nimmt auf das Ausbringen und auf die Qualität des Eductes; beide sind von der Zusammensetzung und der Silicirungsstufe der Schlacke abhängig, und die Aufgabe des Hüttenmannes ist es, Schlacken von solchen bestimmten Eigenschaften zu erzeugen (siehe Chemische Arbeiten des Probirers auf trockenem Wege. Absatz: Beschicken der Proben).

Je nach dem Verhältniss, in welchem die Menge des Sauerstoffs der Kieselerde gegenüber der Sauerstoffmenge der Basen in dem Silicat enthalten ist, unterscheidet der Hüttenmann:

Benennung des Silicates	Sauerstoffverhältniss der Säure zu dem der Base	Molecularformel für SiO_2	
		der Monoxydbasen	der Sesquioxydbasen
Subsilicat	1 : $1\frac{1}{2}$	$R_3 Si O_5$	$\dot{R} Si O_5$
Singulosilicat . .	1 : 1	$R_2 Si O_4$	$\dot{R}_2 Si_3 O_{12}$
Sesquisilicat . . .	$1\frac{1}{2}$: 1	$R_4 Si_3 O_{10}$	$\dot{R}_4 Si_9 O_{30}$
Bisilicat	2 : 1	$R Si O_3$	$\dot{R} Si_3 O_9$
Trisilicat	3 : 1	$R_2 Si_3 O_8$	$\dot{R}_2 Si_9 O_{24}$

Die Schlacken sind in seltenen Fällen Silicate der einzelnen Basen von gleicher Sättigungsstufe, sondern zumeist Gemenge verschiedener Silicirungsstufen, und abgesehen von den physikalischen Eigenschaften einer Schlacke, nach welchen der praktische Hüttenmann die Erfolge seiner Schmelzoperationen mit beurtheilt, giebt doch nur die chemische Untersuchung derselben richtige Aufschlüsse über die getroffene Wahl der Beschickung und die Zusammensetzung der daraus dargestellten Schlacke.

Wir betrachten das Singulosilicat, in welchem die Sauerstoffmengen der Säuren und Basen gleich gross sind, als das neutrale Salz, und bezeichnen jedes Silicat, in welchem der Sauerstoffgehalt der Säure grösser ist, als der der Basen, als saures, jene Silicate aber, in denen der Sauerstoffgehalt der Basen grösser ist, als der der Säure, als basische Salze oder Silicate.

Aufsuchung der Formel für eine Schlacke. Berechnung der Silicirungsstufe. Sehr häufig ist auf Grund einer ausgeführten Schlackenanalyse die Formel derselben, d. i. ihre Silicirungsstufe aufzusuchen. Dies geschieht am einfachsten durch Berechnung des **Sauerstoffverhältnisses**, in welchem die Basen gegenüber der Säure, und die Basen unter einander stehen.

Man hätte z. B. gefunden, eine Schlacke enthalte:

44	Proc.	Kieselerde,
8	„	Thonerde,
37	„	Eisenoxydul,
10	„	Kalk,

zus. 99 Proc. (Schlacke von einem Rennfeuer); Verlust 1 Proc.

Die Sauerstoffmengen berechnen sich aus den folgenden Proportionen:

100 SiO_2	enthalten	: 53,33	Sauerstoff,	folglich	= 44	: x,
100 Al_2O_3	„	: 46,60	„	„	= 8	: y,
100 FeO	„	: 22,22	„	„	= 37	: z,
100 CaO	„	: 28,57	„	„	= 10	: α,

woraus sich berechnet:

$$\left.\begin{array}{l} x = 22{,}4 \\ y = 3{,}7 \\ z = 8{,}6 \\ \alpha = 2{,}8 \end{array}\right\} 11{,}4;$$

es verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen in der

	SiO_2	:	Al_2O_3	:	CaO + FeO
wie	22,4	:	3,7	:	11,4
=	6	:	1	:	3,

d. h. es sind in der vorhandenen Schlacke 6 Theile Sauerstoff der Kieselerde gegenüber 1 Sauerstoff der Thonerde und 3 Sauerstoff der Monoxydbasen enthalten. Die Gruppirung der einzelnen Silicate bleibt dem Analytiker überlassen, und es würde demnach, wenn man die Thonerde als Singulosilicat verschlackt annimmt, auf 3 Sauerstoff im Kalk und Eisenoxydul 5 Sauerstoff der Kieselerde bleiben; nehmen wir hiervon ebenfalls 1 Theil als Singulosilicat verschlackt an, so bleiben für 2 Sauerstoff der Monoxydbasen 4 Sauerstoff in der Kieselerde übrig, d. h. es ist die grössere Menge derselben als Bisilicat in der Schlacke vorhanden, und die Schlacke ein Gemenge verschiedener Silicirungsstufen der Thonerde, des Kalks und Eisenoxyduls von der Zusammensetzung:

1 Singulosilicat der Thonerde + 1 Singulosilicat der Monoxydbasen + 2 Bisilicat der letzteren, welche man durch die chemische Formel:

$$Al_4Si_3O_{12} + Ca_2SiO_4 + 2\,CaSiO_3$$

oder metallurgisch mit: $AS + CS + 2\,CS^2$ bezeichnet, wenn wir unter A die Thonerde, unter C den Kalk und das Eisenoxydul und unter S die

Kieselerde verstehen [1]), wobei der oben angesetzte Exponent die Silicirungsstufe anzeigt.

Die Berechnung der Formel einer Schlacke aus den Resultaten der Analyse dient in den meisten Fällen auch zur Bestätigung der richtigen Ausführung der Analyse selbst.

Umgekehrt lässt sich aus der Formel einer Schlacke die Zusammensetzung derselben ermitteln [2]).

Bezeichnet S, R und R' die Menge der in dem Silicate vorhandenen Säure und Basen, wobei R die Basen der Zusammensetzung RO, und R' die Basen der Zusammensetzung R_2O_3 vertritt, und bezeichnet weiter s die Sauerstoffmenge der Kieselerde, r und r' aber die Sauerstoffmenge der Basen RO und R_2O_3 in 100 Gewichtstheilen derselben, so besteht zunächst die Gleichung: I. $\underline{S + R + R' = 100}$, d. h. es werden hierdurch die Procente der in einem Silicat enthaltenen Basen und der Säure ausgedrückt, und die Sauerstoffmengen derselben ergeben sich, weil in

100 SiO_2 : s Sauerstoff enthalten ist, demnach in S : x u. s. f.

für die Kieselerde mit $\frac{S.s}{100}$,

für die Basen R mit $\frac{R.r}{100}$,

für die Basen R_2O_3 mit $\frac{R'.r'}{100}$.

Ist nun p das Silicirungszeichen, d. h. bezeichnet es, wie viel mal der Sauerstoffgehalt der Kieselerde grösser sein muss, als der der Basen, oder bezeichnet mit anderen Worten p die Silicirungsstufe, so müssen die Sauerstoffmengen der Basen multiplicirt mit p gleich sein der Sauerstoffmenge der Säure, es muss demnach

$$\frac{S.s}{100} = \frac{p.r.R}{100} + \frac{p.r'R'}{100},$$

somit auch

$$\text{II.} \quad \underline{Ss = p.r.R + p.r'.R'.}$$

In einem Doppelsilicat sollen sich aber auch die Sauerstoffmengen der Basen in einem bestimmten Verhältniss befinden, z. B. wie n : n', daher muss sich verhalten:

$$\frac{r.R}{100} : \frac{r'R'}{100} = n : n',$$

woraus III. $\frac{rRn'}{100} = \frac{r'R'n}{100}$ oder $\underline{rRn' = r'R'n.}$

---

[1]) Die metallurgischen Symbole sind für:

2 CaO	= C	für Al_2O_3	= A
2 MgO	= M	„ Fe_2O_3	= Fe
2 FeO	= f	„ Mn_2O_3	= Mn
2 MnO	= mn	„ SiO_2	= S.

[2]) Lindauer's Compendium der Hüttenchemie, S. 18.

Aus diesen drei Gleichungen ergeben sich nun für die Gewichtsbestandtheile eines Doppelsilicates die folgenden Werthe:

$$S = \frac{100\,r\,r'(n\,p + n'\,p')}{s(n\,r' + n'\,r) + r\,r'(n\,p + n'\,p')},$$

$$R = \frac{100\,n\,r'\,s}{s(n\,r' + n'\,r) + r\,r'(n\,p + n'\,p')}$$

und

$$R' = \frac{100\,n'\,r\,s}{s(n\,r' + n'\,r) + r\,r'(n\,p + n'\,p')}.$$

Die Sauerstoffmenge in 100 Gewichtstheilen Kieselerde beträgt: 53,33 = s,
„ „ „ „ „ Kalk „ 28,57 = r,
„ „ „ „ „ Thonerde „ 46,60 = r'.

Es sei z. B. aus der Formel des Silicates:

$$4\,CS^2 + 3\,AS^2 = 4\,(3\,Ca\,Si\,O_3) + 3\,(Al_2\,Si_3\,O_9)$$

die Zusammensetzung desselben zu suchen. Man hat hier weiter:

$$p = 2,$$
$$p' = 2,$$
$$n = 4,$$
$$n' = 3,$$

somit ist:

$$S = \frac{100\,.\,28{,}57\,.\,46{,}60\,(4\,.\,+\,3\,.\,2)}{53{,}33\,(4\,.\,46{,}60 + 3\,.\,28{,}57) + 28{,}57\,.\,46{,}60\,(4\,.\,2 + .3\;2)} = 56{,}22,$$

$$R = \frac{100\,.\,4\,.\,46{,}60\,.\,53{,}33}{53{,}33\,(4\,.\,46{,}60 + 3\,.\,28{,}57) + 28{,}57\,.\,46{,}60\,(4\,.\,2 + 3\,.\,2)} = 29{,}98,$$

$$R' = \frac{100\,.\,3\,.\,28{,}57\,.\,53{,}33}{53{,}33)\,4\,.\,46{,}60 + 3\,.\,28{,}57) + 28{,}57\,.\,46{,}60\,(4\,.\,2 + 3\,.\,2)} = 13{,}78$$

und

$$S + R + R' = 56{,}22 + 29{,}98 + 13{,}78 = 99{,}98 = 100.$$

Das Silicat besteht demnach aus:

56,22	Kieselerde	mit 56,22 . 0,5333 =	29,98	Sauerstoff,
29,98	Kalkerde	„ 29,98 . 0,2854 =	8,55	„
13,78	Thonerde	„ 13,78 . 0,4660 =	6,52	„
zus. 99,98			zus. 45,05	

Die Sauerstoffmenge der Kieselerde ist doppelt so gross, als jene der Basen, denn:

$$(8{,}55 + 6{,}52) = 15{,}07 = \frac{30{,}14}{2},\ \text{d. i. sehr nahe}\ \frac{29{,}98}{2},$$

und die Sauerstoffmengen der Basen C und A verhalten sich wie 8 : 6 = 4 : 3, es ist demnach die gefundene procentuale Zusammensetzung der angegebenen Formel völlig entsprechend.

Ofenbrüche, Geschur, Gekrätz, Ofensauen, Flugstaub und Gichtschwamm sind weitere Abfälle des Hüttenbetriebes.

Sämmtliche bisher genannten Probesubstanzen werden, wenn sie nur ein Metall enthalten, auch nur auf dieses, wenn sie aber mehrere ausbringbare Metalle oder Stoffe enthalten, auf alle diese ausbringbaren Stoffe untersucht, und je nach Nothwendigkeit noch die Art und Menge eines oder mehrerer Nebenbestandtheile ermittelt, wenn diese Kenntniss Anhaltspunkte für die Betriebsführung gewährt.

Die Brennstoffe sind entweder natürliche oder künstlich dargestellte.

Zu den ersteren gehören das Holz, der Torf und die fossilen Kohlen.

Zu den letzteren gehören die Holzkohle, die Torfkohle und die Koks.

Die zur Untersuchung gelangenden Gasarten sind:

a) Generatorgase.
b) Ofengase von Schmelzprocessen.
c) Ofengase von Röstprocessen.

Wagen und Gewichte.

Eine gute Wage und gute Gewichte sind die erste Bedingung für die Genauigkeit der zu erlangenden Resultate; eine gute Wage muss nicht nur richtig, sondern auch empfindlich sein, und es ist nöthig, dass dieselbe auf diese beiden Eigenschaften geprüft werde, bevor man dieselbe in Gebrauch nimmt, um sich auf ihre Angaben verlassen zu können.

Eine Wage muss, damit sie richtig sei, die folgenden Eigenschaften haben:

1) Die beiden Wagebalken müssen, bei hinlänglicher Tragkraft für das Maximum ihrer Belastung, gleich lang sein, denn bei ungleicher Entfernung der Aufhängepunkte der Schalen von dem Drehungspunkte der Wagearme werden selbst bei gleicher Belastung auf beiden Wagschalen in Folge der Ungleichheit der Hebelarme die mechanischen Momente nicht gleich sein, und der Wagebalken wird sich nicht horizontal stellen. Demnach beobachte man zunächst, ob die Wage mit aufgehängten leeren Wagschalen, wenn man sie wiederholt zum Spielen gebracht hat, genau wieder auf ein und denselben Punkt der hinter der Zunge angebrachten Theilung einspielt; wenn dies der Fall ist, nehme man die Wagschalen fort, und lasse den Wagebalken allein spielen. Bleibt die Zunge stets auf demselben Punkte der Theilung stehen, so ist nicht nur die Wage gleicharmig, sondern auch die Wagschalen sind gleich schwer, spielt aber die Zunge bei leerem Wagebalken auf einem

andern Punkt der Theilung ein, als wenn sie mit den Wagschalen belastet ist, so sind die Arme des Wagebalkens entweder ungleich schwer oder ungleich lang, oder die Wagschalen haben ein ungleiches Gewicht.

Von dieser so geprüften gleichen Länge und dem gleichen Gewicht der beiden Arme des Wagebalkens, sowie auch von dem gleichen Gewicht beider Wagschalen überzeugt man sich, wenn man die Wagschalen verwechselt und die Wage spielen lässt; das Einspielen auf denselben Punkt der Theilung, wie früher, ist der Beweis für die völlige Gleichheit der Wagearme und der Schalen. Ein Auflegen von gleichen Gewichten auf jede der Wagschalen, Einspielen lassen und Verwechseln dieser Gewichte giebt gleichfalls dieselbe Bestätigung, wenn die Zunge auf demselben Punkt der Theilung in Stillstand kommt, wie vorher.

2) Die Drehungsaxe der Wage muss über ihrem Schwerpunkte liegen, weil, wenn der Schwerpunkt in die Drehungsaxe fiele, die Wage bei beiderseitiger gleicher Belastung in jeder Lage ruhen würde, dagegen, wenn der Schwerpunkt über dem Drehpunkte liegen würde, der Wagebalken bei jeder Mehrbelastung einerseits umkippen müsste.

Die Empfindlichkeit der Wage verlangt folgende Eigenschaften:

1) Dass sowohl der Wagebalken als auch die Wagschalen möglichst leicht seien.

2) Dass die Reibung an der Drehschneide möglichst gering sei.

3) Dass die Arme des Wagebalkens möglichst lang seien, da dann die bewegende Kraft an einem längeren Hebelarme wirkt, wodurch das mechanische Moment grösser wird.

4) Dass die Drehaxe des Wagebalkens und die beiden Aufhängepunkte für die Schalen in einer Horizontalebene liegen.

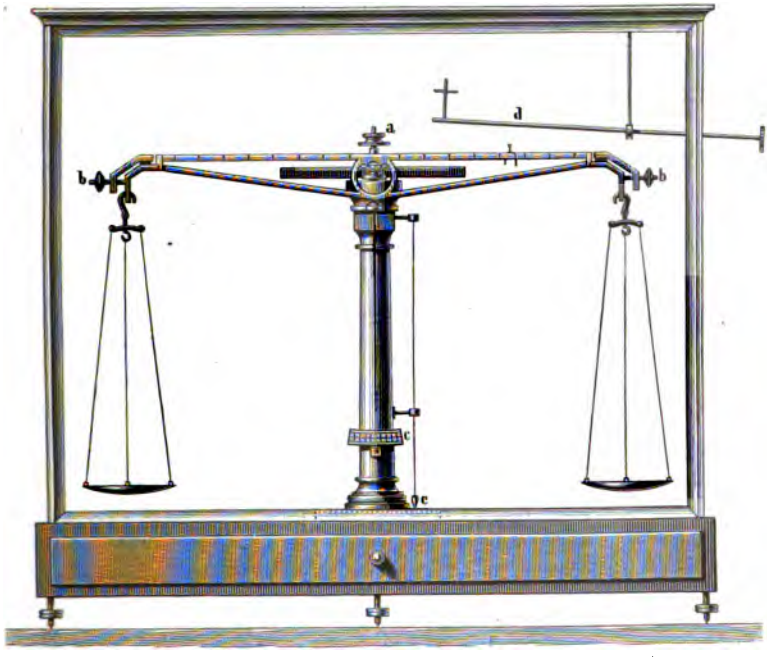
5) Dass der Schwerpunkt des ganzen Systems dem Drehungspunkt möglichst nahe liege, wodurch das mathematische Pendel verkürzt, und der Ausschlag, den die Wage bei einer Mehrbelastung giebt, deutlicher wird.

Auf die Empfindlichkeit einer Wage wird geprüft, indem man dieselbe zuerst leer ausspielen lässt, und dann auf die eine Wagschale ein Milligramm auflegt; der erfolgende Ausschlag muss bedeutend sein. Hierauf belaste man die Wage beiderseits mit dem Maximum ihrer Tragfähigkeit, lasse einspielen, und lege wieder auf eine Wagschale ein Milligramm zu, worauf sich derselbe Ausschlag ergeben soll; gewöhnlich ist er aber in Folge der zu überwindenden Reibung in der Drehschneide etwas geringer.

Eine vollkommene Wage hat nun zu ihrer Richtigstellung an jedem Wagebalken eine in einem etwas federnden Bügel von Stahl gehende Schraube zur Herstellung der Gleicharmigkeit und eine Schraube zur Regulirung des Schwerpunktes; um die Wage zu schonen, soll sie mit

einer Arretirung versehen sein, welche bei verschlossenem Glaskasten gehandhabt werden kann. Der Glaskasten dient zum Schutze gegen Staub, und seine Seitenwände sollen nicht zu nahe an den Schalen liegen, um bequem arbeiten zu können, so wie derselbe auch leicht zu öffnen oder zu schliessen sein soll, ohne die Wage hierbei zu erschüttern. Die Wage soll ferner mit einem Index versehen sein, längs welchem die Zunge spielt, und sie soll ein Pendel oder eine Wasserwage besitzen, um den Wagebalken im Zustande der Ruhe horizontal stellen zu können; zu diesem Behufe lässt man den Wagekasten am zweckmässigsten auf drei Schrauben ruhen, unter welche metallene Plättchen gelegt werden.

Fig. 1.



Weiter ist eine Zahntheilung des einen Wagearmes sowie eine Reiterverschiebvorrichtung auf dieser Seite sehr bequem und zeitsparend, weil man so das feine Auswägen mittelst Centigrammhäkchen ausführen kann, ohne den Wagekasten öffnen zu müssen. In den Wagekasten stelle man ein kleines Becherglaschen mit geglühter Pottasche oder Chlorcalcium, um die Wage vor Feuchtigkeit zu schützen, und die Wagschalen seien, damit sich ihr Gewicht nicht ändert, an Metallbügeln festgemacht, oder an Platindrähten aufgehängt.

Zu je feineren Wägungen eine Wage gebraucht werden soll, um so nöthiger sind alle diese Erfordernisse.

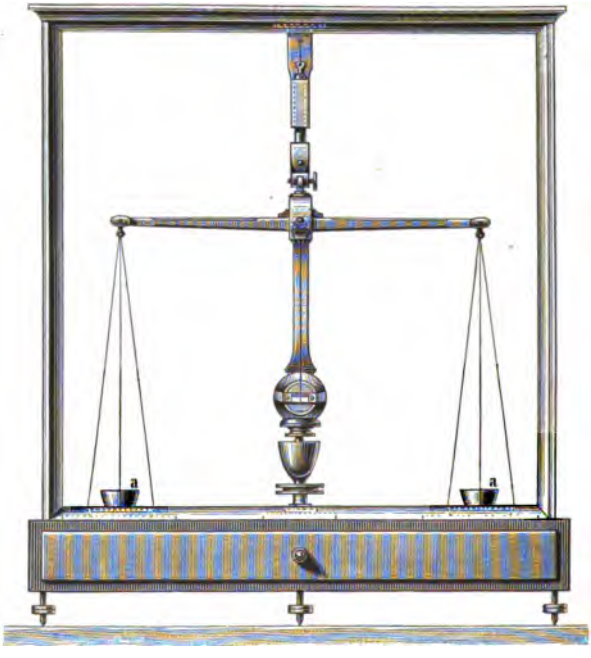
Figur 1 (a. v. S.) zeigt eine analytische Wage, worin mit *a* die Schraube zur Regulirung des Schwerpunktes, mit *b* die beiden Schrauben zur Regulirung der Wagearme, mit *c* der Index, mit *d* die Reiterverschiebvorrichtung und mit *e* das Pendel bezeichnet ist.

Zu metallurgischen Untersuchungen bedarf man an Wagen:

Eine analytische Wage im Glaskasten, mit den eben genannten Vorrichtungen versehen, welche bei einer Belastung von 20 bis höchstens 50 g noch $^1/_{10}$ mg deutlich ausschlägt.

Eine Kornwage zum Auswägen der Gold- und Silberkörner und zum Einwägen der Feinproben; sie soll mit nicht mehr als 1 g auf jeder

Fig. 2.



Wagschale belastet werden, und ebenfalls noch $^1/_{10}$ mg Uebergewicht deutlich anzeigen. In Fig. 2 ist eine solche abgebildet.

Eine Schlichwage zum Einwägen der Erzproben und Auswägen grösserer Könige von unedlen Metallen; sie ist stärker gebaut, wie die vorige und von ähnlicher Ausstattung. Auch diese ist gewöhnlich in einem Glaskasten eingeschlossen, und wird zumeist mit 5 bis 10 g auf jeder Wagschale belastet, ihre Tragkraft sei aber bis 50 g und der Ausschlag bei 1 mg noch deutlich.

Eine Tarawage zum Abwägen von Mengen bis zu 1 kg und deutlichem Ausschlag bei 0,1 g.

Eine gewöhnliche Krämerwage (Flusswage) zum Abwägen noch grösserer Mengen.

Bei dem Gebrauche der Wage hat man Folgendes zu beachten.

1) Man lege die abzuwägende Substanz stets auf ein und dieselbe, die Gewichte stets auf die andere Wagschale.

2) Man prüfe die Wage vor jeder Wägung allemal auf ihren Gleichgewichtszustand durch Auslösen der Arretirung und Richtigstellung.

3) Um rasch zu wägen, verfahre man systematisch, d. h. man lege stets das nächst niedere Gewicht auf, und versuche in dieser Art weiter, bis zur Herstellung des Gleichgewichts.

4) Die Milligramme wäge man mit dem Centigrammenhäkchen aus.

5) Die zu wägende Substanz lege man nie unmittelbar auf die Wagschale, sondern wäge stets in geeigneten, vorher tarirten Gefässen, die jedoch nie warm auf die Wagschale gebracht werden dürfen. Zu diesem Zwecke sind den Schlich- und Kornwagen zwei genau gleich schwere Eischälchen (*a* in Fig. 2) beigegeben, welche man bei den Wägungen verwendet; auf analytischen Wagen wäge man die Substanz in kleinen Uhrgläsern, verschlossenen Glasröhrchen, oder in Porcellan- oder Platintiegeln.

6) Bei jedem Auflegen oder Wegnehmen von Gewichten oder von der abzuwägenden Substanz muss die Wage vorher arretirt sein.

7) Hygroscopische Körper werden in verschlossenen Gefässen abgewogen.

8) Die Menge der aufgelegten Gewichte controlire man dadurch, dass man zuerst aus den Lücken im Gewichtskästchen die fehlenden der Ordnung nach von den grösseren zu den kleineren verzeichnet, und sie nochmal bei dem Einlegen der Gewichte in ihre Fächer nach der ersten Aufzeichnung abliest.

Wenn nun eine Wage nicht ganz genau richtig, d. h. wenn ihre Hebelarme nicht genau gleich lang sind und sich nicht derart richten lassen, so kann man doch noch nach der von Borda angegebenen Substitutionswägung relativ richtig wägen, und zwar in der folgenden Art, wobei man auch immer nur die eine Wagschale zum Auflegen der abzuwägenden Substanz benutzt, und nur auf die andere Schale die Gewichte legt.

Man bringt auf die eine Wagschale die abzuwägende Substanz, und bringt die Wage durch Auflegen beliebiger, sich nicht ändernder Objecte auf die andere Schale (Granaten, Zinnfolien und dergleichen) ins Gleichgewicht; sodann arretirt man die Wage, nimmt die abgewogene Substanz fort, und ersetzt sie durch Gewichte, bis wieder Gleichgewicht eintritt, wodurch man das richtige Gewicht jenes Körpers auf derselben Wagschale erhält. Bei Wägungen, welche eine äusserste Schärfe und Genauigkeit erfordern, bedient man sich immer dieser Methode.

Wenn man öfter in ein und demselben Gefässe zu wägen hat, dessen Gewicht sich nicht ändert, so kann man sich, am besten aus Glas, ein flaches Stück zuschleifen, welches, auf die eine Wagschale gelegt, dem bestimmten Gefässe auf der anderen Wagschale genau das Gleichgewicht hält; man kann für mehrere Gefässe die entsprechenden Glasstücke mit ihren Bezeichnungen in Bereitschaft halten, und erspart so das Auflegen von manchmal zu viel Gewichtsstücken, da man bloss das Mehrgewicht auf die entsprechenden Glasplatten zu legen braucht. Diese Stücke von bekanntem gleichbleibendem Gewicht nennt man Tarastücke, das Gewicht selbst, in Gewichtseinheiten ausgedrückt, die Tara.

Die Gewichte, deren absolute Richtigkeit wohl wünschenswerth, jedoch von geringerem Belang ist, da es schliesslich gleichgültig ist, welches Gewicht als Einheit angenommen wird, müssen aber unter allen Verhältnissen relativ richtig sein, d. h. sie müssen unter einander übereinstimmen, so, dass z. B. ein Vielfaches oder ein Bruchtheil der einmal vorhandenen Gewichtseinheit auch wirklich diesem Vielfachen oder diesem Bruchtheile entsprechen.

Die Probirgewichte waren sonst verjüngte Handelsgewichte, und es gab derselben eben so viele, als es eigentliche landesübliche Handelsgewichte gab, wozu noch besondere Münzgewichte hinzukamen. Seit der allgemeinen Einführung des Grammgewichtes ist auch dieses allgemein im Gebrauch, und werden gewöhnlich 5 g oder 10 g (selten mehr) für einen verjüngten Centner = ein Probircentner genommen, so dass 0,05, bziehentlich 0,1 g als ein Procent gelten.

Ein Gramm ist das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei + 4° C. Temperatur, im luftleeren Raum gewogen, und hat nachstehende Abtheilungen:

Nach aufwärts			Nach abwärts		
1	Gramm	= 1 Gramm	1	Gramm	= 1 Gramm
10	„	= 1 Decagramm	0,1	„	= 1 Decigramm
100	„	= 1 Hectogramm	0,01	„	= 1 Centigramm
1000	„	= 1 Kilogramm	0,001	„	= 1 Milligramm.

Die Auswage geschieht nur bei Silber auf Milligramm, bei Gold auf halbe Milligramm (milliems) und deshalb ist auch bei dem Gewichtseinsatz für Gold- und Silberfeinproben 0,5 oder 1 g die Einheit, welche in 1000 Theile getheilt wird. Die gewöhnlichen Grammgewichtseinsätze enthalten 20 oder 50 g als grösstes Gewichtsstück, und nach abwärts alle Unterabtheilungen bis auf 1 Milligramm.

Von sämmtlichen Gewichtsstücken giebt es bloss je einen Fünfer, einen oder zwei Zweier, und einen oder drei Einser, mit welchen man dann alle möglichen Gewichtsgrössen zusammensetzen kann, so, dass z. B. ein 50 g Gewichtseinsatz die folgenden 20 Gewichtsstücke enthält:

50	g	20	g	20	g	10	g
5	g	2	g	2	g	1	g
0,5	g	0,2	g	0,2	g	0,1	g
0,05	g	0,02	g	0,02	g	0,01	g
0,005	g	0,002	g	0,002	g	0,001	g

Ausserdem noch einige Centigrammhäkchen als Reiter.

Die Gewichte werden aus Platin, Silber, Aluminium, Messing oder Argentan hergestellt; da grössere Gewichte aus Platin zu theuer kämen, so macht man diese aus Messing und vergoldet sie vor dem letzten Justiren, die kleineren von 0,5 g abwärts macht man aus Platinblech oder Aluminiumblech. Die letzteren haben den Vortheil, dass sie wegen des geringen specifischen Gewichtes des Aluminiums für dasselbe Gewicht grösser, und deshalb handlicher sind.

Die Gewichte sollen in einem gut schliessenden Kästchen aufbewahrt werden, und jedes Gewichtsstück darin sein eigenes Fach haben. Die Fächer der kleineren, flachen Gewichte sind ausserdem mit einer Glasplatte überdeckt. Die Gewichte dürfen nie mit den Fingern, sondern müssen stets mit einer Pincette gefasst, und vor der Einwirkung saurer Dämpfe geschützt werden.

Das alte österreichische Probircentnergewicht bestand aus einem Quentchen als Einheit = 100 Pfund, und wurde wie das Civilcentnergewicht in 100 Pfunde, das Pfund in 32 Lothe, das Loth in 4 Quentchen und ein solches in 4 Denär getheilt. Ein Quentchen entsprach 4,375 g.

Das Oberharzer Probirgewicht wurde folgend eingetheilt: 1 Centner = 100 Pfund, 1 Pfund = 10 Loth, 1 Loth = 10 Quint; der Centner war = 5 g.

Das Freiberger Probircentnergewicht hatte folgende Unterabtheilungen: 1 Centner = 100 Pfund, 1 Pfund = 100 Pfundtheile; der Centner wog 3,75 g.

Das englische Probirgewicht ist dem dort üblichen Apothekergewicht entlehnt; letzteres heisst Troy Weight und wird folgends eingetheilt:

1 Troypfund = 373,25 g enthält 12 Ounces, eine Ounce 20 Pennywights, ein Pennywights 24 Grains. Als Einheit dienen gewöhnlich 1000 Grains = 64,8 g, und werden zur Probe gewöhnlich 400 Grains eingewogen, welche in 100 Cents eingetheilt werden.

Für Legirungen edler Metalle hatte man früher sogenannte Markgewichte, welche ebenfalls den im Grossen üblichen Handelsmarkgewichten nachgebildet waren.

Das österreichische Goldmarkgewicht bestand aus:

1 Mark = 24 Karat = 280,644 g,
1 „ = 12 Grän.

Das österreichische Silbermarkgewicht bestand aus:

1 Mark = 16 Loth = 280,644 g

1 „ = 16 Denär.

Eine Mark war gleich $^1/_2$ Pfund Wiener Handelsgewicht.

In Deutschland war für Gold- und Silberlegirungen die kölnische Mark = 233,8555 g im Gebrauche, welche bestand aus:

1 Mark = 8 Unzen,
1 Unze = 2 Loth,
1 Loth = 4 Quentchen,
1 Loth = 1,5 Karat = 17 Grän,
1 Quentchen = 4 Pfennige,
1 Pfennig = 17 Eschen oder Ass = 256 Reichspfennige.

Alle diese Gewichte sind dem nun allgemein eingeführten Grammgewicht gewichen, bloss in England besteht noch das Troygewicht und das Handelsgewicht *(Avoir du poids)*. Eine Tabelle zur Vergleichung der früher bestandenen Handelsgewichte ist am Schlusse des Buches beigegeben.

Die Prüfung der Gewichte wird folgends vorgenommen: Man wägt nach der Methode der Substitution zuerst das Eingrammstück genau ab, vertauscht es dann mit den anderen Eingrammstücken, dann mit den kleineren, 1 g componirenden Gewichten, und vergleicht diese und die Vielfachen des Eingrammstücks in gleicher Weise unter einander, indem man z. B. statt einem Zweigrammstück, zwei Eingrammstücke auflegt, statt dem Fünfgrammstück zwei Zweigrammstücke und das Eingrammstück u. s. f. Es dürfen sich auf einer $^1/_{10}$ Milligramm anzeigenden Wage bei den kleineren Gewichten gar keine, bei den grösseren bloss Differenzen von $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Milligramm zeigen, und soll die Prüfung der Gewichte nie unterlassen, ja, wenn es nöthig ist, ein Nachjustiren vorgenommen werden.

Correctionsgewichte[1]). Verbeek in Löptau-Dresden hat für ganz feine Wägungen Correctionsgewichte construirt, welche bei der Correctur der Wagenangaben zur bequemen und directen Ermittelung der Luftschwere dienen. Sie bestehen aus zwei Metallkörpern, welche zwar eine gleiche absolute Schwere besitzen, in ihrer räumlichen Ausdehnung jedoch um eine Einheit, z. B. um ein Liter, verschieden sind, so dass der grössere Körper allezeit um so viel mehr von der Luft getragen wird, als der kleinere, und demnach auch um so viel leichter erscheinen wird, als jeweilig das Gewicht eines Liters Luft beträgt, und es nur einer Vergleichung der beiden Gewichte bedarf, um die jeweilige Luftschwere zu kennen. Die grossen Vergleichungs- (Corrections-) Gewichte sind hohl, innen versteift, weil sie ausdünnem Blech gefertigt sind, und nehmen z. B. einen Raum von 1025 cbcm ein, wenn das Gewichtstück von 200 g einen Raum von 25 cbcm einnimmt.

[1]) Berggeist 1878, Nro. 9.

Probirgezähe und sonstige Apparate und Werkzeuge für Proben auf trockenem Wege.

Unter dem Namen Probirgezähe begreift man alle jene Geräthschaften, welche vom Probenehmen angefangen bis zur Beendigung der Probe bei den einzelnen vorzunehmenden Arbeiten gebraucht werden. Hierher gehören:

1) Tröge von Holz oder Eisenblech sowie Büchsen von Holz zur Aufnahme der Proben und Probenmehle.

2) Kleine Schäufelchen und Löffel zum Probenehmen zerkleinter Probesubstanzen.

3) Verschiedene Mörser und Reibschalen von Eisen, Porcellan, Glas, Serpentin und Achat zum Mengen, Zerkleinern und Feinreiben des Probengutes.

4) Reibeplatte und Reibehammer zum Feinreiben grösserer Mengen der Probesubstanz.

5) Verschiedene gröbere und feinere Siebe und Trommelsiebe zum Absieben des Siebfeinen von der Gröbe.

6) Meissel, Bohrer, Feilen, Raspeln und Hohlmeissel zum Probenehmen von Metallen und Brennstoffen (Holz), dann blanke, runde Probehaken von Eisen zum Nehmen der Tupfproben.

7) Gewöhnliche starke Scheeren, Blechscheeren und eine Stockscheere zum Zerschneiden von ausgeplatteten Metallstücken.

8) Ein Schraubstock.

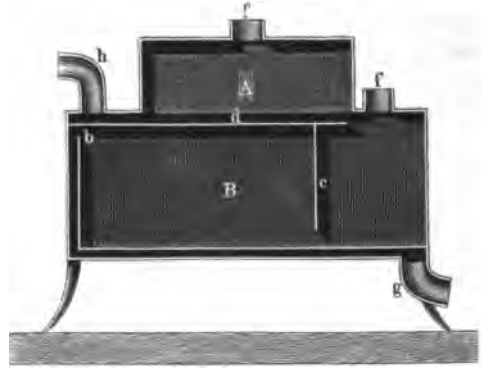
9) Luft- und Wasserbäder und Exsiccatoren. Fig. 3 ist ein Luftbad von verzinntem Eisen- oder Kupferblech, ein durch eine in Angeln bewegliche Thür verschliessbarer viereckiger Kasten *a b*, 10 bis 15 cm hoch und breit und 20 bis 25 cm lang, mit einer in einen Hals endigenden Oeffnung *c* in dem Deckel, durch welche ein in einen Kork gestecktes Thermometer *d* eingesetzt wird, das bis etwa zur Mitte oder etwas tiefer in den Kasten reicht, und am unteren Theile mit einer

Fig. 3.

Drahtspirale umgeben wird, um dasselbe vor Beschädigung zu schützen. *e* ist ein aus Draht geflochtenes oder aus Blechstreifen genietetes Gestelle, auf welches die zu trocknenden Substanzen in passenden Gefässen aufgesetzt werden. Das Erhitzen des Luftbades, welches auf einen Dreifuss gestellt wird, geschieht mittelst einer Lampe, und die im Innern herrschende und zu erhaltende Temperatur wird an der aus dem Kasten herausragenden Scala des Thermometers abgelesen. Der Kasten ist hart gelöthet und kann man darin bis zu 200° C. erwärmen, nur muss dann ein Thermometer eingesetzt werden, welches diese höheren Temperaturen anzeigt, und die Flamme muss entsprechend regulirt werden. Kleinere derartige Trockenapparate werden bloss aus Kupferblech angefertigt, sind rund in Gestalt einer Büchse, und haben dann einen gut passenden Deckel, der abgehoben werden kann, und auf welchem zwei Hälse sitzen, deren einer zur Aufnahme des Thermometers bestimmt ist, während der andere nur lose oder gar nicht verschlossen wird, um den entweichenden Dämpfen Abzug zu gestatten.

Ein neuerer Zeit von Stein[1]) angegebenes Luftbad zeigt Fig. 4. Dasselbe ist ebenfalls aus Metallblech gefertigt, und ist *A* ein Raum zum

Fig. 4.



Trocknen ohne Gasstrom, *B* ein Raum zum Trocknen im Gasstrom; *B* hat einen doppelten Boden, unter welchem die Luft oder das Gas, worin man die Trocknung vornehmen will, erst durchstreicht und sich erwärmt ehe es bei *b* austritt, dann hinter die stellbare Wand *c* gelangt und von hier durch *d* abstreicht. *f* und *f* sind Oeffnungen für einzusetzende Thermometer, *g* Luft- oder Gaszuführungs-, *h* die Gasabführungsröhre (Kohlensäure, Wasserstoffgas, trockne Luft). *B* hat zum dichten Verschluss statt einer Thür einen aufgeschliffenen Schuber. Das Gas wird mittelst eines Aspirators angesogen oder aus einem Gasometer eingedrückt.

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 2, S. 196.

Körper, welche höhere Temperaturen nicht ohne Veränderung erleiden, und bei 100° C. schon vollständig ihre Feuchtigkeit verlieren, werden in Wasserbädern (Fig. 5) getrocknet. Dieselben sind den Luftbädern ähnlich, ebenfalls aus Weissblech oder Kupferblech hergestellt, haben aber doppelte Wände, zwischen welche bis etwa zur Hälfte destillirtes oder Regenwasser eingefüllt wird. Der Hals bei *b* wird durch einen Kork vollständig verschlossen, in den Hals bei *a* ein in einen Kork gestecktes Kugelrohr (Sicherheitsrohr), der Gurgler, eingesetzt, das bis etwa 25 mm vom Boden hinabreicht. Das Erhitzen des Wasserbades kann über der Flamme oder in einem grösseren Sandbad geschehen; die Oeffnungen *g* und *h* haben den Zweck, in *c* d. i. im Innern des Bades *d e f* Luftwechsel herbeizuführen.

Fig. 5.

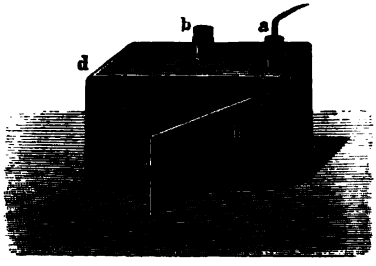


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt einen Handexsiccator, in welchem man die getrockneten, für die Wägung bestimmten Substanzen erkalten lässt, bevor sie zur Wage gebracht werden. Derselbe hat die Form einer Dose mit aufgeschliffenem Deckel, dessen unteren Innenrand man mit Talg bestreicht; er ist von Glas, und oben ist ein überbördelter Messingring eingesetzt, an dem ein aus Platindraht gefertigtes Dreieck befestigt ist, worauf das Gefäss mit der getrockneten Substanz gesetzt wird. Er wird zu $^1/_3$ mit Chlorcalcium oder zu $^1/_4$ mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, welche die innen befindliche Luft trocken erhalten. Nichttransportable Exsiccatoren bestehen aus einer matt geschliffenen Glasplatte, auf welcher ein flaches Gefäss von Porcellan gestellt wird, das man zum Theil mit concentrirter Schwefelsäure füllt. Darüber wird eine auf drei Füssen stehende Scheibe von Holz oder Eisenblech gestellt, auf welche die zu trocknenden Substanzen in Uhrgläsern oder flachen Schalen gesetzt werden, und das Ganze wird mit einer am unteren Rande matt geschliffenen Glasglocke überdeckt, deren Rand mit Talg bestrichen wird.

9) Auftrag- oder Probenbleche oder derlei Bretter, mit Handhabe und auf vier Füssen oder auf Leisten stehend; auf diese Bleche werden die Probirgefässe in bestimmter Reihenfolge aufgestellt, und zu den Wagen oder zu den Oefen transportirt.

10) Glanzpapier und Mengkapseln (Fig. 7) von Metallblech oder Horn, sowie Mengspatel, Fig. 8, zum Mengen der Beschickung mit der Probesubstanz.

Fig. 7.

Fig. 8.

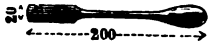


Fig. 9.

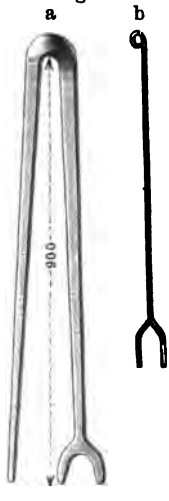


Fig. 10.

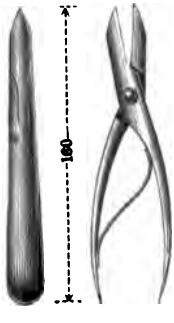


Fig. 11 a.

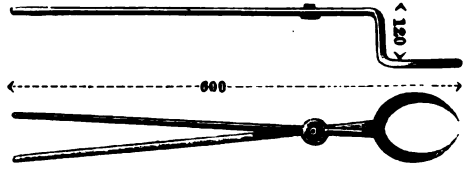


Fig. 11 b.

Fig. 12.

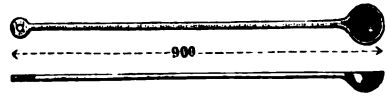


Fig. 13.

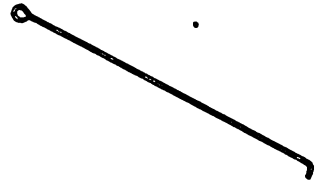


Fig. 14.

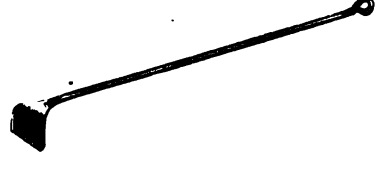


Fig. 15.

11) Diverse Zangen, welche je nach dem Zwecke, zu welchem sie dienen sollen, verschieden benannt werden und verschieden construirt sind; jene Zangen, mit welchen die Probirscherben und Tutten gefasst werden, nennt man Klüfte. Unter diesen ist die Gabelkluft (Fig. 9 *a* und *b*) an dem Ende eines Armes hufeisenartig ausgeschmiedet. Die Kornzange (Fig. 10) dient zum Ausheben der Gold- und Silberkörner aus den Capellen, die Tiegelzange (Fig. 11 *a* und *b*) zum Ausheben der Tiegel aus dem Kohlenfeuer.

12) Schmelzlöffel, zumeist zum Schmelzen von Blei benutzt, und Eintragslöffel (Fig. 12), um Blei, Borax oder Kohlenstaub auf die Probirgefässe nachtragen oder Metallkönige auf dieselben aufsetzen zu können.

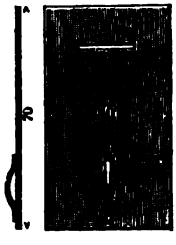
13) Rühr- oder Rösthaken (Fig. 13).

14) Krücken zum Putzen des Muffelbodens (Fig. 14) und eiserne Haken, Schürhaken zum Nachschüren, zum Rostputzen und zum Nachstockeln der Kohlen bei Muffelöfen.

15) Kohlenschaufeln und Kohlensiebe sowie auch Kohlenkörbe.

16) Giessbleche und Ingusse, Giessbuckel, zur Aufnahme der geschmolzenen Massen in die Vertiefungen derselben, dann aus starken Bleiplatten gefertigte Kornbleche zum Einlegen der Silberkörner. Die letzteren kann man sich selbst leicht herstellen, indem man ein 4 bis 5 mm starkes Bleiblech von etwa 10 cm Länge und 6 cm Breite mit dem Zirkel auf den langen und schmalen Seiten von Centimeter zu Centimeter eintheilt, die einzelnen gegenüberliegenden Punkte durch mittelst eines scharfen Instrumentes eingeritzte Linien verbindet, und in jedes der so auf der Oberfläche des Bleches verzeichneten Quadrate eine halbkugelförmige Vertiefung einschlägt, wozu man sich eines an einem Ende abgerundeten Stiftes und eines Hammers bedient. Einen Inguss zeigt Fig. 15; von der Schale *a*, in welche das geschmolzene Metall ausgegossen wird, läuft eine rinnenförmige Vertiefung, so dass die eingegossene Masse eine stangenförmige Gestalt annimmt. Dieselben sind aus Gusseisen hergestellt. Die gewöhnlichen Giessbleche sind aus Eisenblech gefertigt, in welches 12 bis 20 halbkugelförmige Vertiefungen von etwa 25 bis 30 mm Durchmesser eingetrieben sind; sie erhalten Handhaben und werden vor dem Eingiessen mit Kreide oder Röthel ausgestrichen. Die Giessbuckel werden aus Messing hergestellt, sie erhalten eine kegelförmige Gestalt und ebensolche Höhlung und haben verschiedene Höhe und Durchmesser.

Fig. 16.



17) Spiegel, um in die Muffeln hineinsehen zu können, ohne von der Hitze zu stark belästigt zu werden (Fig. 16.) Sie bestehen aus einem Brette mit Griff, mit welchem dieselben vor das Gesicht gehalten werden; im oberen Theil ist ein Schlitz ausgeschnitten, durch welchen man in das Innere der Muffel sieht.

18) Eine Kornbürste zum Putzen der Silberkörner.

19) Ein Probirstein sammt Probirnadeln zur vorläufigen Prüfung der Legirungen edler Metalle durch den Strich, um sich über den Feingehalt derselben orientiren zu können.

20) Pincetten, Probelöffel und Haarpinsel bei dem Einwägen der Probeposten.

21) Verschiedene Hämmer und Ambosse zum Ausschlacken und Ausplatten der Metallkönige; zum Ausplatten der Legirungen für Münzproben müssen Ambos und Hammer gut polirt sein, und werden beide von Zeit zu Zeit mit einem auf Holz gespannten Leder abgerieben.

22) Ein Handblasebalg und ein grösserer Blasebalg zum Betriebe der Gebläseöfen.

23) Ein Magnet und eine Loupe.

24) Verschiedene Pfannen, Tiegel und Töpfe mit und ohne Deckel zur Bereitung der Flüsse.

25) Sichertröge.

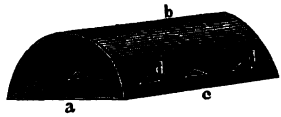
Oefen.

Wir haben hier bloss jene Oefen zu registriren, in welchen die Proben auf feurig-flüssigem Wege, die trockenen Proben, vorgenommen ewrden, und je nach der Art der Beheizung der Probirgefässe darin unterscheiden wir Muffelöfen, Windöfen und Gebläseöfen.

Muffelöfen. In den Muffelöfen werden die Probirgefässe indirect erhitzt, indem man dieselben in ein besonderes, eigenthümlich geformtes Gefäss, die Muffel, stellt, welche der eigentlich beheizte Raum ist, und worin die daselbst eingetragenen Gefässe theils durch directe Mittheilung, theils durch die strahlende Wärme von den Seitenwänden und dem Gewölbe aus in Gluth gebracht werden.

Die Muffel ist ein aus feuerfestem Thon (selten aus Eisen) gefertigter, hohler Halbcylinder (Fig. 17), dessen eine halbe Basis und Umfang durch Thonplatten gebildet werden, so dass nur eine Seite des Halbcylinders, die Muffelmündung *a*, offen bleibt, während der cylinderförmige Theil, das Muffelgewölbe *b*, und jener Theil, welcher die Schnittfläche schliesst, und auf welchen die Muffel aufgesetzt wird, das Muffelblatt oder der Muffelboden *c*, den die Probirgefässe aufnehmenden Raum einschliessen. Nahe am Boden befinden sich häufig, im Muffelgewölbe sowohl als auch in der Rückwand, halbkreisförmig ausgeschnittene Oeffnungen, die Augen *d*, so dass erhitzte Luft von aussen in das Innere der Muffel streichen kann. Die Muffel ist entweder

Fig. 17.



aus einem Stück, als zusammenhängendes Ganzes, geformt, oder sie besteht aus zwei Theilen, dem Muffelblatt für sich, und dem Gewölbe mit der Rückwand als zweites Stück, welches letztere bei dem Zusammenstellen der Muffel über das Blatt gesetzt und durch Verschmieren der Fugen mit feuerfestem Thon mit diesem gut verbunden wird. Diese letztere Einrichtung ist insofern besser und vortheilhafter, als man, wenn nur ein Theil der Muffel beschädigt ist, bloss diesen, und nicht die ganze Muffel auszuwechseln braucht, auch weil bei dem Anheizen der Muffeln und später in Folge ungleicher Spannung der einzelnen Theile seltener Risse und Sprünge in der Muffel entstehen, und dieselbe somit haltbarer wird.

Die Muffeln werden dann auf Tragstangen in einen niedrigen Schachtofen eingesetzt, in dessen Umfassungswänden sich mindestens zwei Oeffnungen befinden, deren eine für die Muffelmündung, die andere unterhalb derselben als Schüröffnung dient. Die Fugen, wo die Muffelmündung an die Wände des Ofenschachts aufstösst, werden mit feuerfestem Thon gut verstrichen, und am besten die Muffel vor dem Auflegen an der Rückseite mit etwas feuerfestem Thon oder einem flachen Ziegelstück unterlegt, so, dass sie nach vorn zu etwas abfällt, wodurch das Einsetzen und Austragen der Gefässe und das Beobachten derselben in der Muffel erleichtert wird. Die Tragstangen, auf welchen die Muffel aufliegt, werden mit einer Lage Capellenmasse überdeckt, um ein Anbacken der Muffel daran zu verhüten. Frisch eingesetzte Muffeln müssen, bevor man sie in Gebrauch nimmt, vorsichtig ausgeheizt werden; das Anfeuern schon in Gebrauch gestandener Muffeln geschieht, indem man glühende Kohlen auf den Boden oder den Rost des Ofens wirft, hierauf mit todten Kohlen oder Koks bis zur Aufgabeöffnung vollfüllt und in die Muffel glühende Holzkohlen einlegt, welche zum rascheren Erhitzen der Muffel beitragen. Da man ausser Holzkohlen und Koks auch Steinkohlen und sonst Flamme gebendes Material zur Beheizung der Muffel verwendet, so geschieht das Anheizen im letzteren Falle vom Roste aus, wobei in die Muffel ebenfalls Holzkohlen eingelegt werden; nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden soll der Ofen in voller Hitze sein, doch erreicht man in Muffeln nur Temperaturen bis zu 1200° C. Von Wesenheit ist, dass der Muffelboden stets gut und gleichmässig beheizt werde, weshalb durch entsprechendes Unterschüren mit Brennmaterial hierauf Rücksicht genommen werden muss; auch zu den Seiten der Muffeln müssen die Kohlen öfters mittelst einer hakenförmig gebogenen Eisenstange aufgelockert werden, damit sie gleichmässig niedergehen.

Transportable Muffelöfen haben meistens auch noch seitlich Oeffnungen oberhalb und unterhalb der Muffel, die zur Regulirung der Temperatur dienen und durch Oeffnen oder Schliessen von Vorreibern oder Einsetzsteinen nach Bedarf auf- oder zugemacht werden können; feststehende Muffelöfen haben zu gleichem Zwecke Register in der Esse und den Luftzuführungscanälen, und Temper auf der Esse.

Das Ein- und Austragen der Probirgefässe in die Muffel geschieht in einer bestimmten Ordnung, und zwar so, dass die auf dem Auftragbrett stehenden Gefässe in umgekehrter Ordnung eingetragen werden, also mit der letzten Nummer begonnen wird, wo dann bei dem Austragen in gleicher Weise und eventuellem Ausgiessen der Proben die einzelnen Posten wieder an ihre ursprüngliche Stelle kommen, indem dann Nr. 1 zuerst ausgetragen wird, dann erst 2, 3. u. s. f. Figur 18 *a* zeigt die Proben, z. B. für das Eintränken bestimmte Scherben in der Ordnung, wie sie eingewogen wurden, auf dem Probenbrette, Figur 18 *b* zeigt dieselben in jener Ordnung, wie sie in die Muffel eingesetzt werden. Wenn in Folge einer Schadhaftigkeit der Probirgefässe die darin geschmolzenen Massen ausfliessen und den Muffelboden verunreinigen, so wird nach dem Austragen der Gefässe Capellenmasse auf jene Stellen mittelst des Eintraglöffels eingetragen, welche die geschmolzene Masse aufsaugt, worauf sie wieder herausgekratzt, und der Muffelboden mit einer dünnen Lage von Capellenmasse bestreut wird.

Fig. 18.

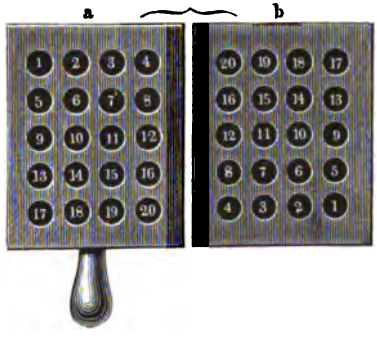
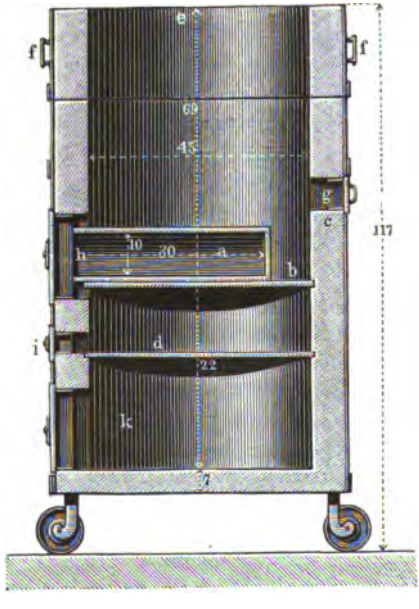


Fig. 19.



Die Muffelöfen sind entweder gemauerte Räume und dann feststehend, oder sie sind aus Thonplatten zusammengesetzt, welche aussen durch eiserne Bänder zusammengehalten werden, oder sie sind aus Eisenblech zusammengenietet und werden innen mit feuerfestem Material ausgefüttert; in den beiden letzteren Fällen sind die Oefen transportabel. Man stellt sie unter Essen oder unter einen Essenmantel, um die Verbrennungsgase abzuführen. Die Grösse der Muffelöfen ist verschieden und abhängig von der Grösse der Muffeln.

deren Dimensionen sich nach der Anzahl der auf einmal darin zu behandelnden Proben richten; transportable Muffelöfen erhalten bloss eine, feststehende Oefen gewöhnlich mehrere Muffeln.

Einen transportablen Muffelofen mit Rost für Holzkohlenfeuerung aus dem Probirgaden der k. k. Bergakademie zu Pribram zeigt Fig. 19. Der Ofen hat einen mit feuerfesten Ziegeln ausgefütterten Mantel von Eisenblech, und ruht die Muffel *a* auf zwei Tragstangen *b*, welche in dem feuerfesten Futter *c* eingelassen sind; *d* ist der Rost, *e* ein Aufsatz mit Handhaben *f*, um denselben, wenn er nicht nöthig ist, abheben zu können, *g* eine Oeffnung, welche im Bedarfsfall aufgemacht wird, um nach Herausnehmen der Muffel eine Retorte einsetzen und den Ofen auch zum Destilliren verwenden zu können. *h* ist die Muffelmündung, *i* die Schüröffnung, *k* der Aschenfall; sämmtliche Oeffnungen sind mit feuerfest ausgekleideten Thüren verschliessbar. Der Ofen steht auf drei Rollfüssen, um ihn leichter transportiren zu können; er ist rund, 1,17 m hoch und hat 45 cm Durchmesser. Der genannte Probirgaden

Fig. 20.

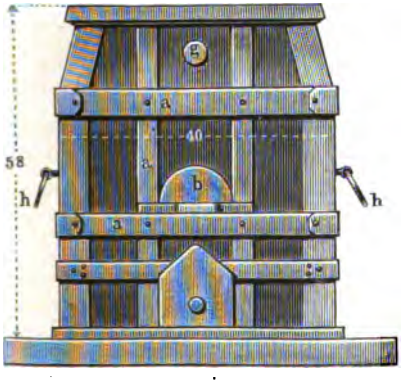
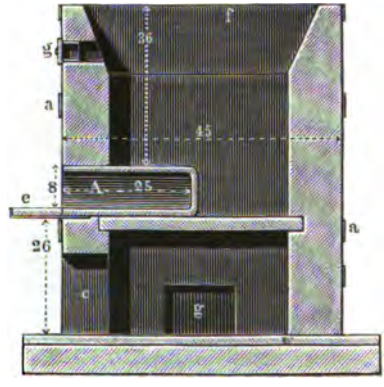


Fig. 21.



besitzt zwei solche Oefen; in dem einen Ofen, welcher zum Ansieden und Abtreiben dient, ist die Muffel 30 cm lang, 16 cm breit und 10 cm hoch, der andere Ofen dient zum Spleissen, und enthält eine Muffel von 20 cm Länge, 12 cm Breite und 10 cm Höhe.

Solche Oefen ohne Rost aus demselben Probirgaden zeigen Figuren 20 und 21. Dieselben haben ebenfalls einen innen feuerfest ausgefütterten Mantel von Eisenblech, welcher durch die Bandeisen *a* fester zusammengehalten wird; *A* ist die Muffel, *b* die Muffelmündung, *c* die Schüröffnung, *e* eine Thonplatte vor der Muffelmündung zum Aufstellen der Gefässe, *f* die Aufgabeöffnung, *g* Register, *h* Ringe, um den Ofen daran fassen zu können.

In Oberschlesien stehen Oefen im Gebrauch, welche aus Thonplatten zusammengesetzt sind und mit Koks geheizt werden; ein solcher

Fig. 22.

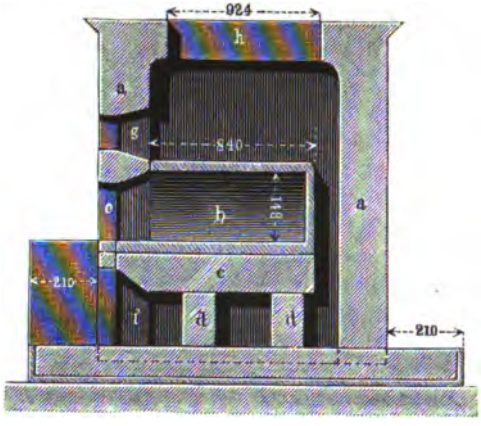
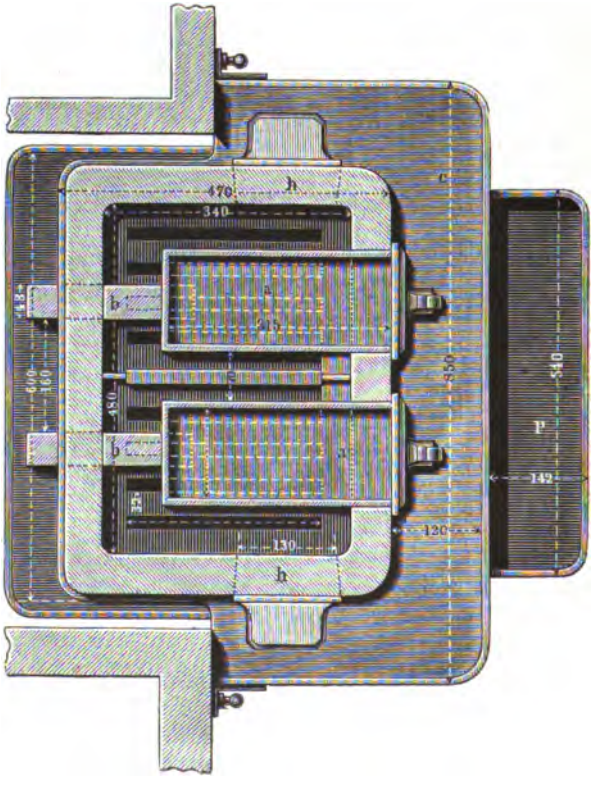


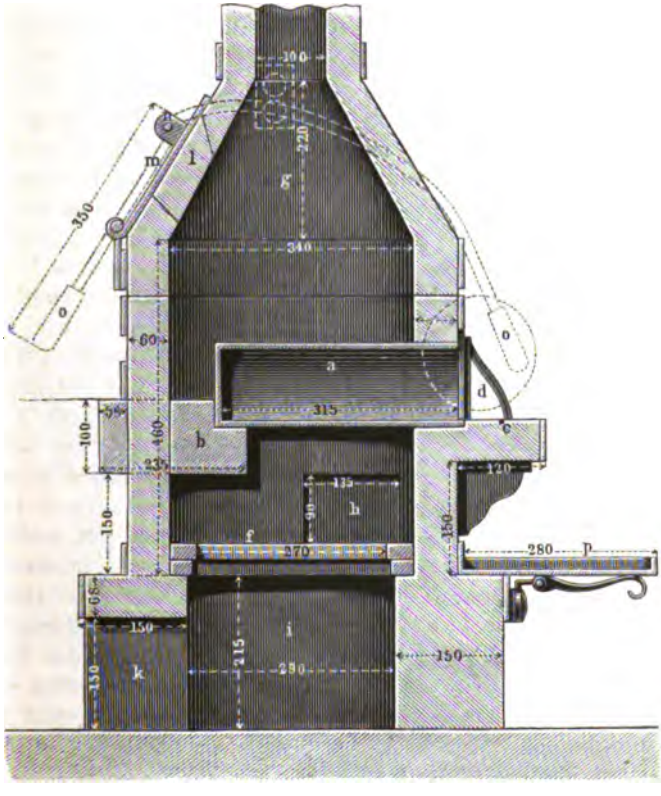
Fig. 23.



ist in Fig. 22 abgebildet. *a* sind vier aus feuerfestem Thon gefertigte Platten, welche in einem Falz der Bodenplatte eingepasst sind; *b* ist die Muffel, welche auf Tragsteinen *c* ruht, die von den Stützen *d* getragen werden. *e* die Muffelmündung, *f* die Schüröffnung, *g* Register, *h* Aufgabeöffnung.

Den in der Pariser Münze gebräuchlichen Koksmuffelofen [1]) zeigt Fig. 23 und 24. *a* sind die mit der Vorderseite im Gemäuer, rückwärts durch Träger *b* gestützten Muffeln, *c* eine mit Eisenreifen armirte Thon-

Fig. 24.



platte vor dem Ofen, *d* die Vorsetzthüren, *f* der Rost, *g* der Dom, *h* Schür- und Räumöffnungen, oberhalb des Rostes seitlich gelegen, *i* der Aschenfall mit der Oeffnung *k*, *l* die Aufgabeöffnung, welche durch die in Angeln bewegliche Thür *m* geschlossen ist, und durch deren Oeffnen oder Schliessen die Temperatur im Ofen regulirt wird. Zur bequemen Handhabung derselben dienen die an zwei hervorragenden Ansätzen der

[1]) Polytechnisches Centralblatt, 1857, S. 313.

Fig. 22.

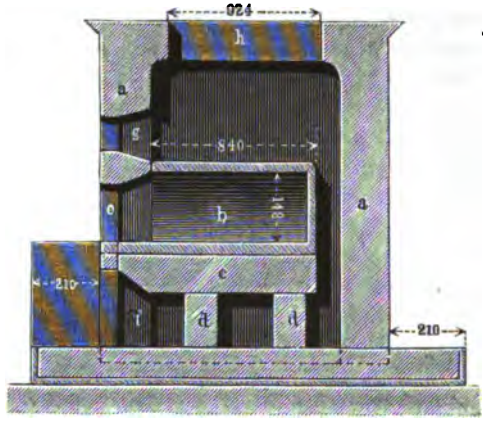
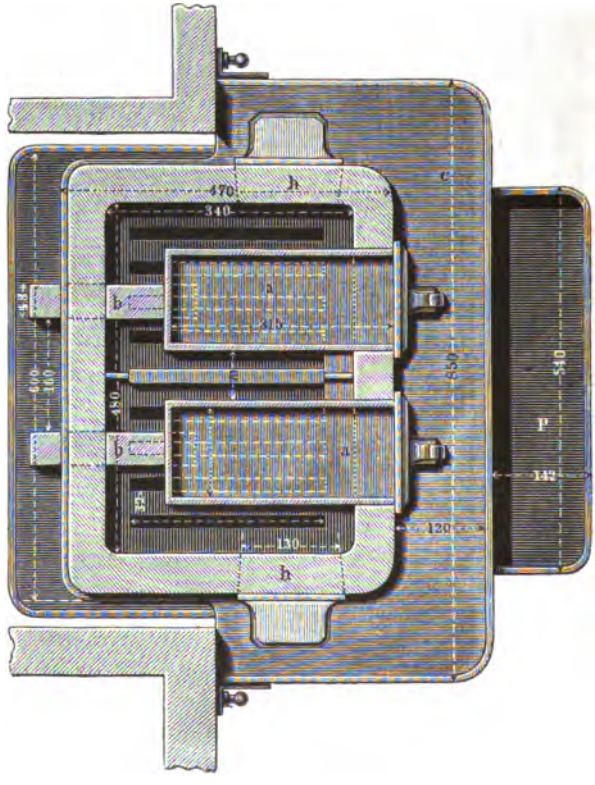


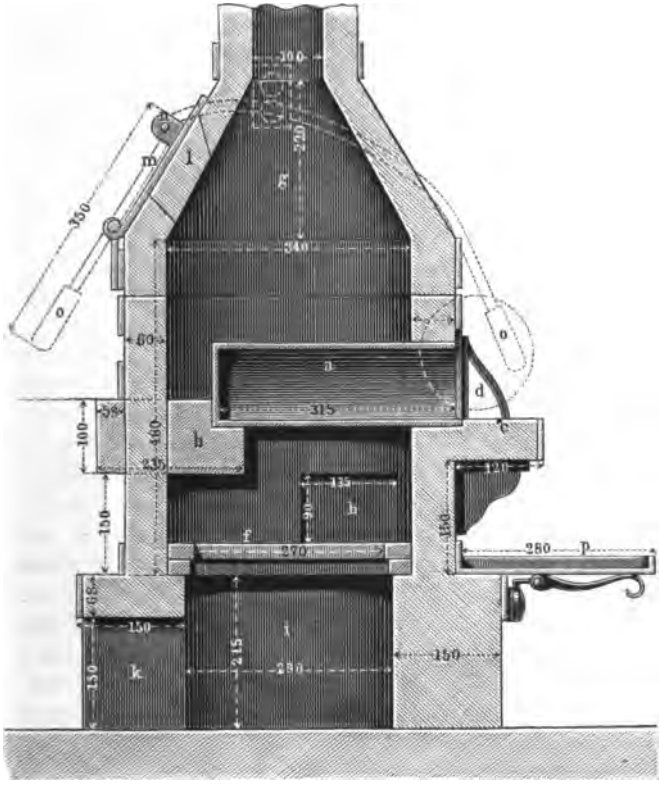
Fig. 23.



ist in Fig. 22 abgebildet. *a* sind vier aus feuerfestem Thon gefertigte Platten, welche in einem Falz der Bodenplatte eingepasst sind; *b* ist die Muffel, welche auf Tragsteinen *c* ruht, die von den Stützen *d* getragen werden. *e* die Muffelmündung, *f* die Schüröffnung, *g* Register, *h* Aufgabeöffnung.

Den in der Pariser Münze gebräuchlichen Koksmuffelofen [1]) zeigt Fig. 23 und 24. *a* sind die mit der Vorderseite im Gemäuer, rückwärts durch Träger *b* gestützten Muffeln, *c* eine mit Eisenreifen armirte Thon-

Fig. 24.



platte vor dem Ofen, *d* die Vorsetzthüren, *f* der Rost, *g* der Dom, *h* Schür- und Räumöffnungen, oberhalb des Rostes seitlich gelegen, *i* der Aschenfall mit der Oeffnung *k*, *l* die Aufgabeöffnung, welche durch die in Angeln bewegliche Thür *m* geschlossen ist, und durch deren Oeffnen oder Schliessen die Temperatur im Ofen regulirt wird. Zur bequemen Handhabung derselben dienen die an zwei hervorragenden Ansätzen der

[1]) Polytechnisches Centralblatt, 1857, S. 313.

Thür *m* befestigten Schwengel *o*, so, dass die Thür von beiden Seiten des Ofens geöffnet oder geschlossen werden kann; der vordere Schwengel hat eine Führung, damit er in der gegebenen Lage gehalten wird, und ist an der Seite gegen den Ofen durch einen Schirm gedeckt, um die anfassende Hand gegen die Hitze zu schützen, *p* ist eine Platte vor dem Ofen zum Aufstellen der Capellen.

Einen Muffelofen für Steinkohlenfeuerung [1]), wie er auf der Pribramer Hütte in Verwendung steht, zeigen die Figuren 25 bis 27; die Construction ist im Wesentlichen dieselbe, wie die der Plattner'schen Oefen in Freiberg, nur hat man zu Pribram die Heizöffnung nach rückwärts gelegt, wodurch die Vorderseite, der eigentliche Arbeitsraum, reinlicher gehalten werden kann. Es bezeichnet *A* die Muffel, *B* den Rost, *C* die Heizöffnung, *D* den Feuerraum, *E* den Aschenfall, *F* die Esse. Der Ofen ist von gewöhnlichem Mauerwerk aufgeführt, bloss die der hohen Temperatur ausgesetzten Theile im Innern des Ofens sind von feuerfestem Materiale hergestellt. Die Muffel, welche nach rückwärts um etwa 18 mm ansteigend eingelegt ist, ruht vorn in einem in den Mauerziegeln eingehauenen Falz *a*, und mit der vorderen Hälfte liegt sie auf dem feuerfesten, in die Seitenwände eingelassenen Tragstein *b* und auf den zwischen dem Tragsteine und die schräge Vorderwand eingelassenen drei Ziegelstücken *c*; der rückwärtige Theil ist durch die drei Ziegel *d* unterstützt, von welchen der mittlere am längsten ist, und den Tragstein *b* von der Rückwand abspreizt. Diese Ziegel liegen auf der feuerfesten Platte *e*, welche mit ihren Enden auf den Absätzen *f* aufruht, die dadurch entstehen, dass man die senkrechten Seitenwände des Heizhalses bis unter die Platten *e* verlängert. Die Muffel ist ringsum 50 mm von dem sie umgebenden Gewölbe entfernt, und nach dem Einlegen derselben wird die vordere Seite des Feuerungsraumes *g* durch gut schliessende, mit einem dünnen Lehmbrei bestrichene Ziegel derart vermauert, dass bloss die Muffelmündung *h* offen bleibt, die durch einen Vorsetzstein geschlossen wird; durch diese verlorene Mauer werden schadhafte Muffeln sowie Tragsteine und Untersatzziegel ausgewechselt. Um den Tragstein *b* leichter auswechseln zu können, besteht derselbe aus zwei Stücken, welche gut zwischen die Seitenwände des Feuerraums verspreizt werden, und um denselben sowie auch die Unterlagsziegel mehr zu schonen und zu verhindern, dass das Muffelblatt an dieselben anschmelze, werden sie mit einem dicken Brei von feuerfestem Thon und Knochenasche beschmiert, wodurch auch Unebenheiten ausgeglichen werden und die Muffel überall gleich fest aufliegt.

Der der Muffel parallel liegende Rost besteht aus gusseisernen, 0,6 m langen Stäben, die mit 10 cm langen Köpfen auf dem Mauerwerk des Aschenfalls aufliegen, und damit sie sich ungehindert ausdehnen können, ist auf der Seite der Heizöffnung an ihrem Ende ein freier Raum

[1]) Rittinger's „Erfahrungen" etc., 1857, S. 30.

Fig. 25.

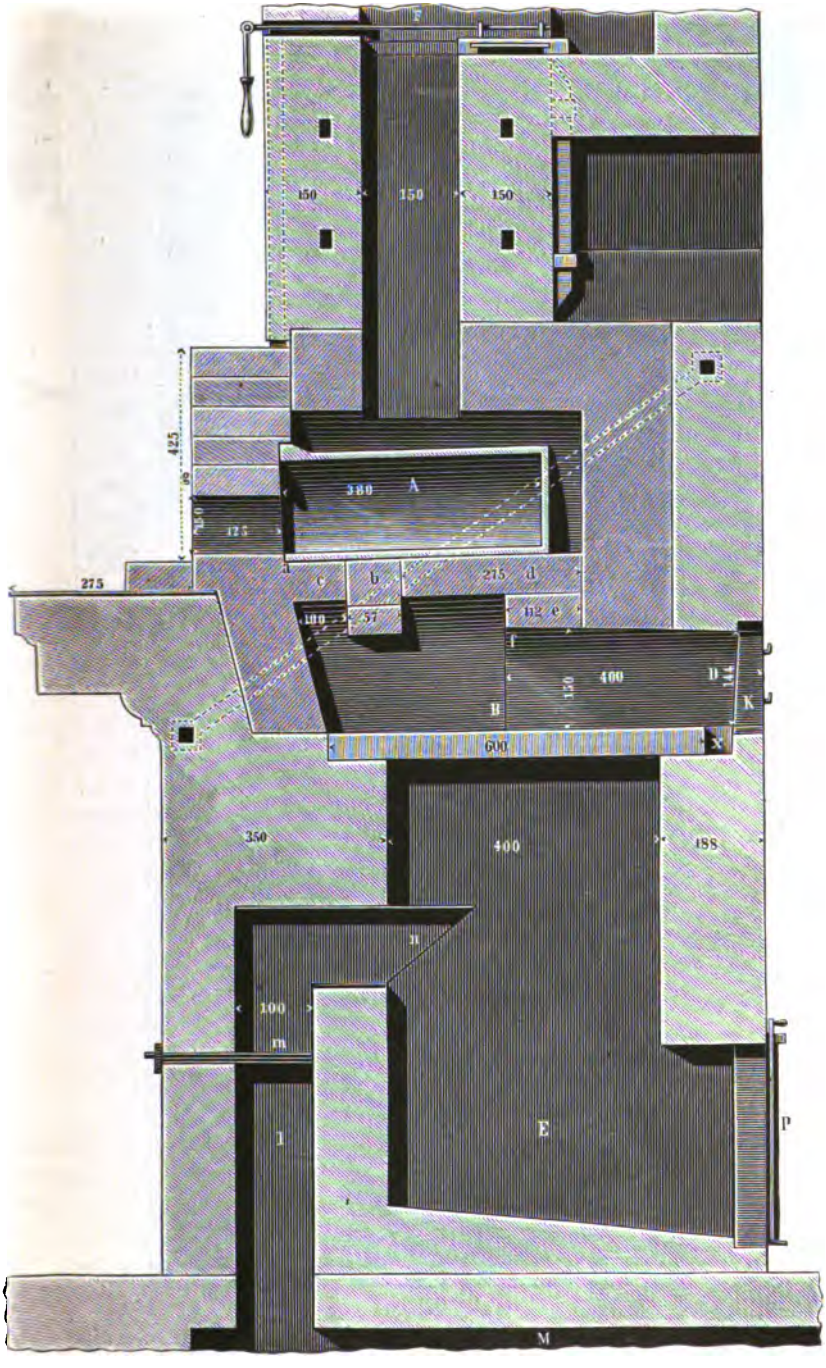

F
150
150
150
425
380
A
150
125
275
a
c
b
275
d
100
57
112
e
f
400
D
144
150
K
B
600
x
350
400
188
n
100
m
I
E
P
M

Fig. 26.

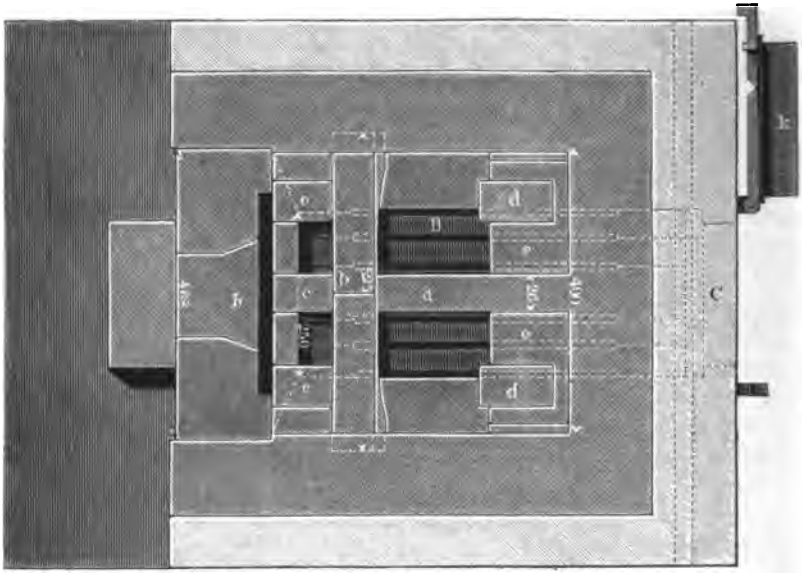
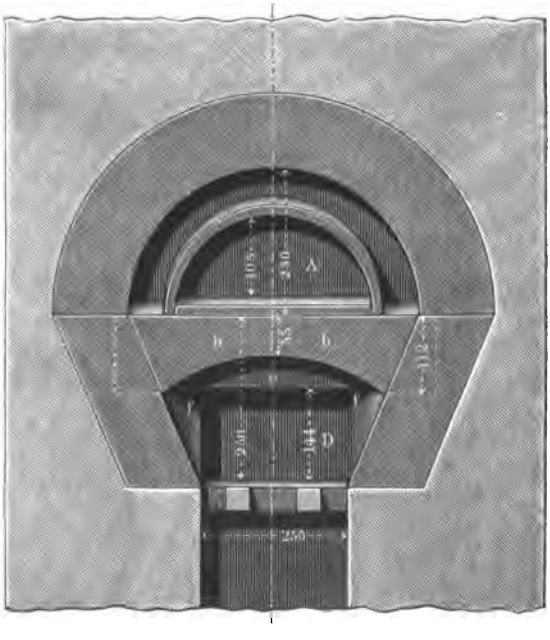


Fig. 27.



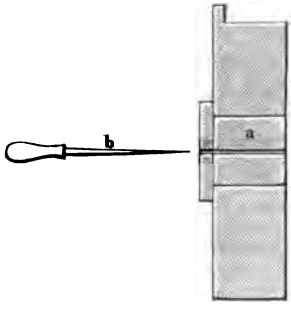
x ausgespart. Die Stäbe sind 14 mm breit und 38 mm hoch, die freie Rostfläche beträgt $^1/_4$ der gesammten.

Die aus starkem Eisenblech gefertigte Heizthür *K* hat nach Innen zu ringsum Blechwände angenietet, welche feuerfest ausgefüttert werden; ebenso besteht der Essenschuber aus einer in einem eisernen Rahmen gefassten, feuerfesten Thonplatte, welche durch eine Zugstange nach Bedarf verschoben werden kann. Die Zugstange selbst wird in einer durch die Vorderwand des Ofenmantels gehenden Blechhülse geführt. Die Axe der Esse steht über der Muffel.

Die zur Verbrennung nöthige Luft tritt durch den Canal *l* in den Aschenfall; dieser Canal communizirt unter der Probirgadenssohle mit dem gemeinschaftlichen Canale *M*, und wird der Luftzutritt durch den Schuber *m* regulirt. Die Ausmündung des Canals *l* wird durch eine schräg abgeschnittene Blechlutte *n* gebildet, wodurch verhindert wird, dass Asche hineinfällt; der Schuber *p* in der Aschenfallthür dient bloss zum Ausräumen der Asche, und ist sonst immer geschlossen. Die Hauptesse, in welche die über jedem Ofen befindlichen kleineren Essen münden, hat zur weiteren Regulirung des Zuges einen Temper.

Das Anheizen geschieht mit Holz, und wenn dieses mit heller Flamme brennt, werden Steinkohlen aufgelegt, worauf die Muffel binnen einer Stunde die zum Eintränken der Silberproben nöthige Temperatur angenommen hat. Die Muffeln halten selbst über 100 Feuer aus und haben keine Augen, weil der Zug im Ofen zu stark ist, und derselbe für die in der Muffel stehenden Proben nachtheilig werden könnte. Die Muffeln werden häufig nicht durch Thüren, sondern durch Vorsetzsteine geschlossen (Fig. 28). Dieser wird aus feuerfester Masse in einem Modellbrett geformt und hat in der Mitte eine Oeffnung, in welche ein durchbohrter Pfropf *a* aus demselben Materiale passt, welcher allein oder mit dem Vorsetzstein mittelst eines starken, in einer Handhabe festgemachten Drahtes *b* ausgehoben werden kann.

Fig. 28.



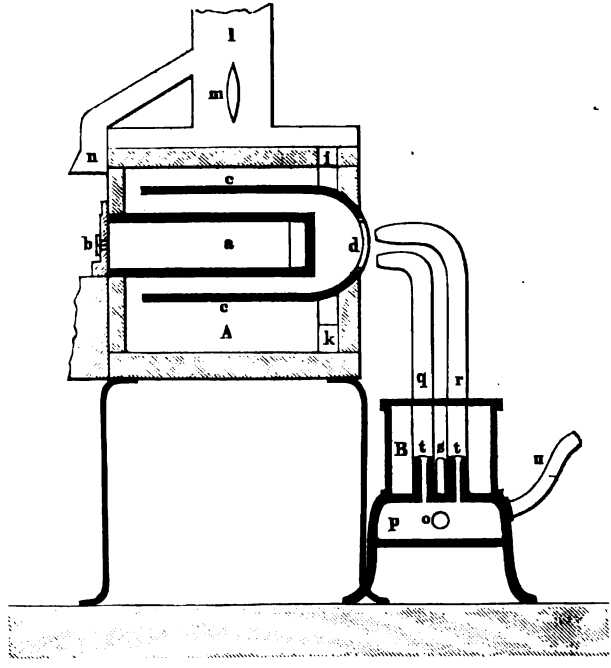
Perrot[1]) hat einen Gasmuffelofen angegeben, welcher in Figur 29 (a. f. S.) abgebildet ist. *A* ist der auf vier Füssen stehende Ofen, *a* die Muffel, *b* der Vorsetzstein, *c* ein feuerfester Mantel um die Muffel, in dessen rückwärtigen Theil bei *d* die Oeffnung zum Eintritt der Heizflamme sich befindet, welche durch *i* und *k* nach dem als Esse dienenden Blechohr *l* entweicht. *B* ist ein Bunsen'scher Brenner, und *o* ein Gasrohr, durch welches das Gas nach *p* und von da durch enge Oeffnungen in die

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1870, S. 398.

Röhren *q* und *r* einströmt; *s* ist ein Register zum Stellen der Schuber *t* für die Luftöffnungen, das Rohr *u* führt zu einem daran angebrachten Manometer und zwei Gaszählern.

Bei dem Gebrauche des Apparates öffnet man zunächst den rückwärtigen Gashahn ganz und den vorderen so weit, dass am Manometer 15 bis 20 mm Druck abzulesen sind, öffnet die Schuber *t* so weit, dass eine blaue Flamme entsteht, und nähert den Brenner auf 2 bis 3 cm an die Oeffnung *d*, indem man durch die Klappe *m* den Zug regulirt. Nach 12 Minuten ist die Muffel zum Abtreiben heiss genug; man braucht

Fig. 29.



während des Anheizens bloss 0,7 cbm Gas, und wenn der Ofen hinlänglich heiss ist, 0,5 cbm Gas pro Stunde, da man bei geringerem Drucke arbeitet, und die Gas- und Lufthähne sowie die Kaminklappe entsprechend schliesst. Durch Stellen der Brennröhren kann man kalte Stellen in der Muffel ganz vermeiden, ebenso kann man damit bewerkstelligen, dass die Theile der Muffel verschieden erhitzt werden. Für eine gleichförmige Erhitzung der Muffel muss darauf gesehen werden, dass das Manometer gleichförmigen Druck zeigt; die Muffel muss möglichst genau concentrisch zur Hülle eingesetzt werden.

Solche Gasöfen lassen ein sehr reinliches Arbeiten zu, man ist vom Zuge unabhängig, die Temperatur lässt sich beliebig reguliren und leicht

steigern oder mindern, der Ofen erfordert wenig Raum und Reparaturen, man braucht nicht zu schüren, die Heizkosten sind gering und die Abnutzung der Muffeln unbedeutend. *n* ist ein Mantel zur Abführung der aus der Muffel strömenden Dämpfe in die Esse.

Windöfen. Die Windöfen (Zugessen) bestehen aus einem Rost, auf welchen die Schmelztiegel aufgesetzt werden und auf dem das dieselben umgebende Brennmaterial verbrennt, dem darunter liegenden Aschenfall mit einem Register, um den Luftzutritt reguliren zu können, und dem über dem Roste liegenden Schachtraum. Ueber diesem befindet sich ein Dom mit einer Thür oder eine Thür in dem Essengemäuer in der Vorderseite, durch welche die Proben eingesetzt werden; sie ist innen mit Thon beschlagen oder mit Ziegeln gefüttert. Die Esse befindet sich entweder über dem Ofenschacht unmittelbar, einachsige Zugöfen, oder sie liegt seitwärts, und ist mit dem Ofenschachte durch einen Fuchs verbunden, zweiachsige Zugöfen.

Auch die Windöfen können feststehend oder transportabel sein; Windöfen, in welchen sehr hohe Temperaturen erzeugt werden sollen, sind fix und stehen unter einer hohen Esse, welche die Verbrennungsluft ansaugt.

Als Brennmaterial dient Holzkohle oder Koks, aber auch rohe Brennmaterialien können angewendet werden.

Der Schachtraum der Windöfen ist innen feuerfest ausgemauert, und auch der Fuchs und der untere Theil der Esse ist derart hergestellt. Die freie Rostfläche ist bei Anwendung von Koks grösser als bei Anwendung von Steinkohlen; die Roststäbe sollen beweglich sein, und ihrer Länge nach etwas Spielraum haben, damit sie sich ungehindert ausdehnen können, und man die schadhaft gewordenen Stäbe leicht auswechseln kann. Feststehende Oefen werden auch verankert, und erhalten zur Regulirung der Temperatur auf der Esse einen Temper, oder in der Aschenfallthür oder in dem die Luft von aussen zuführenden Canal einen Schuber. Auch Unterwind wird angewendet. Je höher die zu erzeugende Temperatur und je dichter das Brennmaterial ist, um so höher muss die Esse sein; sie wird für hohe Temperaturen bis 12 m hoch gemacht, für Erzeugung niedrigerer Temperaturen genügen 2 bis 3 m hohe Essen, und transportable Windöfen haben oft gar keine Essen. Die Breite der Esse beträgt meist $^1/_4$ bis $^1/_2$ der Weite des Heizraums, welche sich wieder nach der Anzahl der einzusetzenden Gefässe und der Grösse derselben richtet.

Als Beispiele gut construirter, festgemauerter Windöfen mögen folgende zwei im Probirgaden der Pribramer Schmelzhütte befindliche dienen [1]).

Die Figuren 30 bis 32 (a. f. S.) zeigen einen zweiachsigen Windofen, welcher den Aschenfall und den Feuerraum von drei Seiten frei hat; der Feuerraum *A* wird durch in die Hausmauer eingelassene Eisenschienen *a b*

[1]) Rittinger's „Erfahrungen" etc. 1857, S. 30.

zusammengehalten, und steht durch den Fuchs *S* mit der Esse *N* in Verbindung. Die Kohleneintragsöffnung *T* ist durch einen mit feuerfestem Thon gefütterten Blechdeckel geschlossen, welcher mittelst einer Kette und Gegengewicht leicht auf- und abbewegt werden kann. In der Vorderwand ist eine Oeffnung *d* ausgespart, durch welche man die Tiegel auch während der Schmelzung aus dem Feuer nehmen kann, und die für gewöhnlich mit Ziegeln verlegt ist; auf dem Roste, welcher aus bewegbaren, auf zwei eingemauerten Querstangen ruhenden Eisenstäben besteht, haben acht Tiegel Platz. *e* ist der im Aschenfall ausmündende Luftcanal mit dem Register *f*. Der Ofenschacht ist 454 mm hoch, die Seiten sind 316 und 349 mm lang, die Einsetzöffnung 237 Millimeter weit; der Fuchs hat 80 mm Höhe, die Esse 237 mm lichte Weite. Der Rost liegt 529 mm über dem Boden, der Luftzuführungscanal hat einen quadratischen Querschnitt von 132 mm Seitenlänge.

Fig. 30.

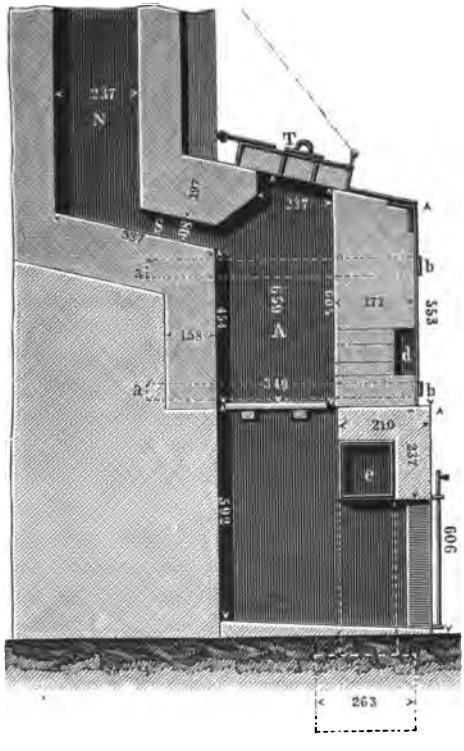
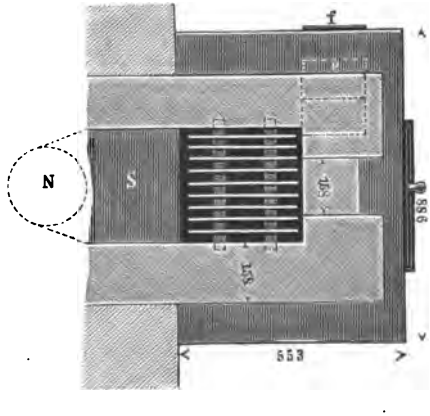


Fig. 31.



Die Figuren 33 bis 35 (a. f. S.) zeigen einen einachsigen Zugofen, welcher in die Hausmauer eingelassen und durch eine eiserne, innen mit feuerfestem

Fig. 32.

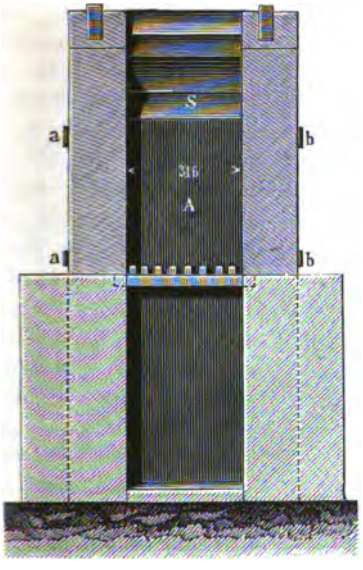


Fig. 34.

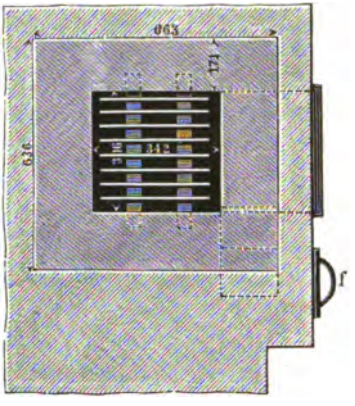


Fig. 33.

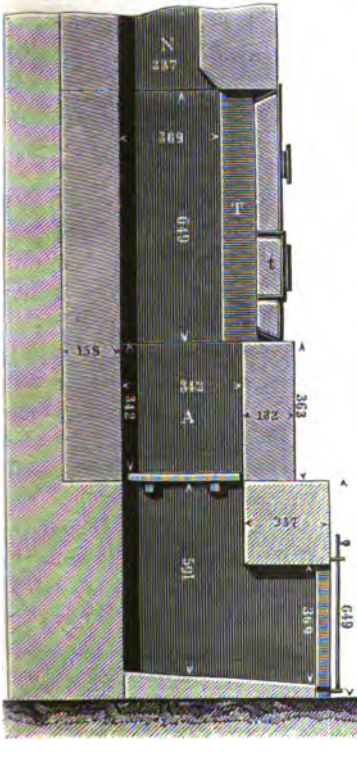
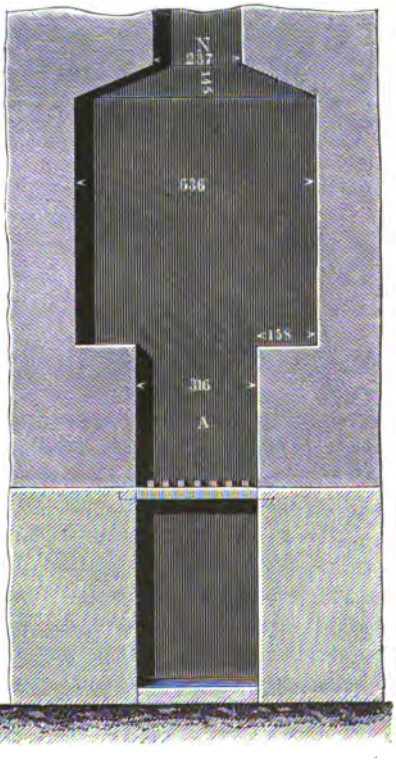


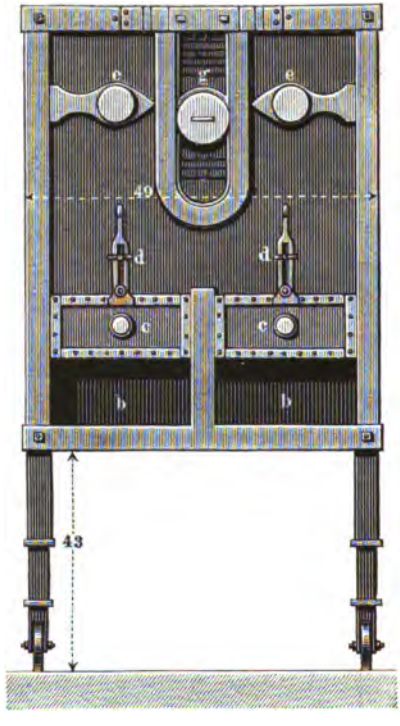
Fig. 35.



Thon beschlagene Thür *T* geschlossen ist; in dieser Thür befindet sich eine kleinere *t*, welche zum Nachtragen von Kohlen dient. Der Ofenschacht ist 342 mm hoch bei 342 und 316 mm Seitendimensionen, oberhalb hat derselbe 369 und 636 mm Breite und Länge. Jeder der beiden eben beschriebenen Oefen hat eine 12 m hohe Esse mit Temper, dessen Zugstange vor den Oefen hängt.

Einen Holzkohlenwindofen ohne Esse, welcher im Probirgaden der k. k. Bergakademie zu Pribram in Verwendung steht, zeigen die Figuren 36 und 37. *a* ist der Rost, *b* der mit 12 im Umfang gleichförmig vertheilten Schiebern *c* geschlossene Aschenfall; die Schieber können nach Bedarf mehr oder weniger aufgezogen und mittelst der Flügelschrauben *d* in beliebiger Höhe festgeklemmt werden. Der Ofen steht auf vier Rollfüssen, und hat oben 20 runde, durch feuerfest ausgefütterte Blechstopfen verschliessbare Oeffnungen *e*, um auch Retorten oder Röhren in den Ofen einsetzen zu können. Der Dom (in der Figur nicht angegeben) hat eine mit einer Thür verschliessbare Oeffnung zum Aufgeben von Brennmaterial, wenn er nicht ganz voll gehalten werden soll; *g* ist ein Schuber, um eventuell nach dessen Herausnahme Röhren über einander einzulegen, oder eine kleine Muffel einsetzen zu können. Der Ofen ist aus Eisenblech gefertigt und innen mit feuerfesten Ziegeln ausgefüttert; die Roststäbe sind nur lose eingelegt, um dieselben leicht auswechseln zu können.

Fig. 36.



Einen ähnlichen kleinen Windofen zeigt Fig. 38. Derlei Oefen werden auch so klein hergestellt, dass man dieselben auf eine Untertasse von Blech auf einen Tisch stellen kann, und werden dann Tischöfen genannt. Der Ofen ist rund, der Blechmantel feuerfest ausgekleidet, und besitzt ebenfalls einen Dom mit Essenrohr. Die kleinen Thüren bei *a* dienen zum Durchstecken von Retortenhälsen, *b* ist die Thür zum Aschenfall, *c* die Thür zum Rost, *d* die Thür zum Nachfüllen der Kohlen.

Fig. 37.

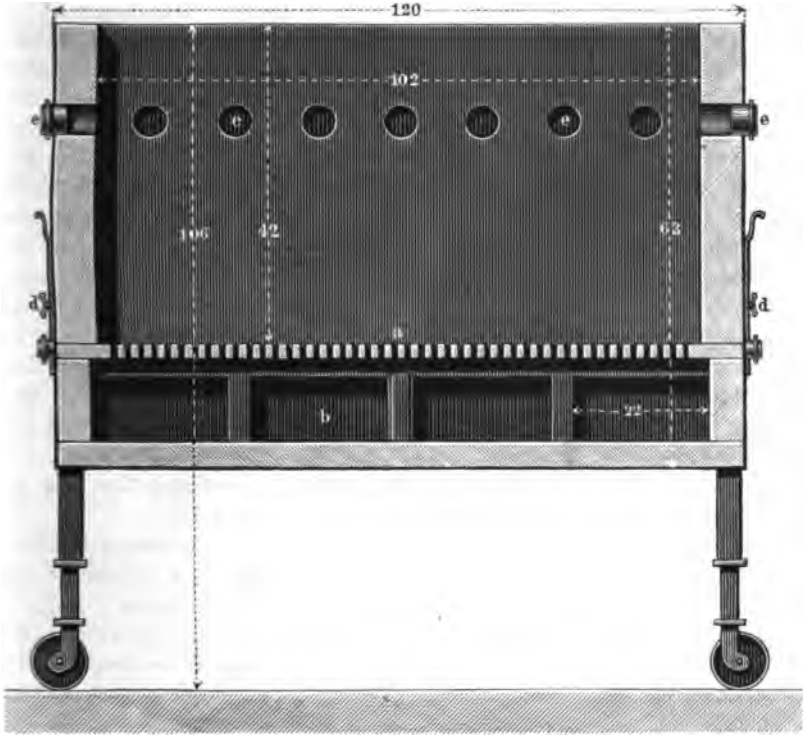


Fig. 38.

Die Tiegel oder Tuten werden auf Untersätze gestellt, auf welche man zuerst ein Stück teigig angemachten feuerfesten Thon festdrückt, dann das Gefäss daraufsetzt, und am Fusse gut verstreicht. Diese Untersätze (Käse) haben einen doppelten Zweck: es springen nämlich die darauf gestellten Gefässe nicht so leicht, da sie am Fusse nicht unmittelbar von der kalten unter dem Roste zuströmenden atmosphärischen Luft getroffen werden, während ihr oberer Theil stark erhitzt wird, dann aber stehen sie auch höher und mehr in jenem Horizont, wo die Kohlen erst zur vollständigen Verbrennung gelangen und volle Hitze entwickeln. Die Tiegel oder Tuten werden stets so weit von einander eingesetzt,

dass die Kohlenstücke leicht zwischen dieselben hindurchfallen und die Gefässe ringsum gleichmässig erhitzt werden können. Die Kohlen sollen nicht in zu kleinen Stücken angewendet werden, weil sie sich sonst zu dicht legen und eine lebhafte Verbrennung (Kohlensäurebildung) verhindert wird; gewöhnlich zündet man die Kohlen von oben an, indem man erst den Schacht mit todten Kohlen füllt und lebendige (glühende) Kohlen oben auf legt, und erst, wenn das Feuer bis zum Roste herab sich verbreitet hat, werden die Register nach und nach geöffnet und frische Kohlen aufgegeben. Wenn man von unten aus anzündet, so legt man glühende Kohlen auf den Rost zwischen die Tuten, füllt dann den Ofen mit todten Kohlen so weit eben nöthig, und giebt, wenn nach Durchschlagen des Feuers die Kohlen allmälig niederbrennen, stets frische Kohlen nach. Die Schmelzzeit wird immer erst von dem Augenblicke an gerechnet, wo das Feuer oben oder unten am Roste durchgeschlagen hat. Man lässt nach beendeter Schmelzung die Tiegel entweder im Ofen auskühlen oder man nimmt sie schon heraus, wenn die Kohlen so weit niedergegangen sind, dass man sie mit der Zange leicht fassen kann, und stösst sie dann behutsam einigemale auf, um die Separation der geschmolzenen Massen im Innern des Tiegels zu befördern.

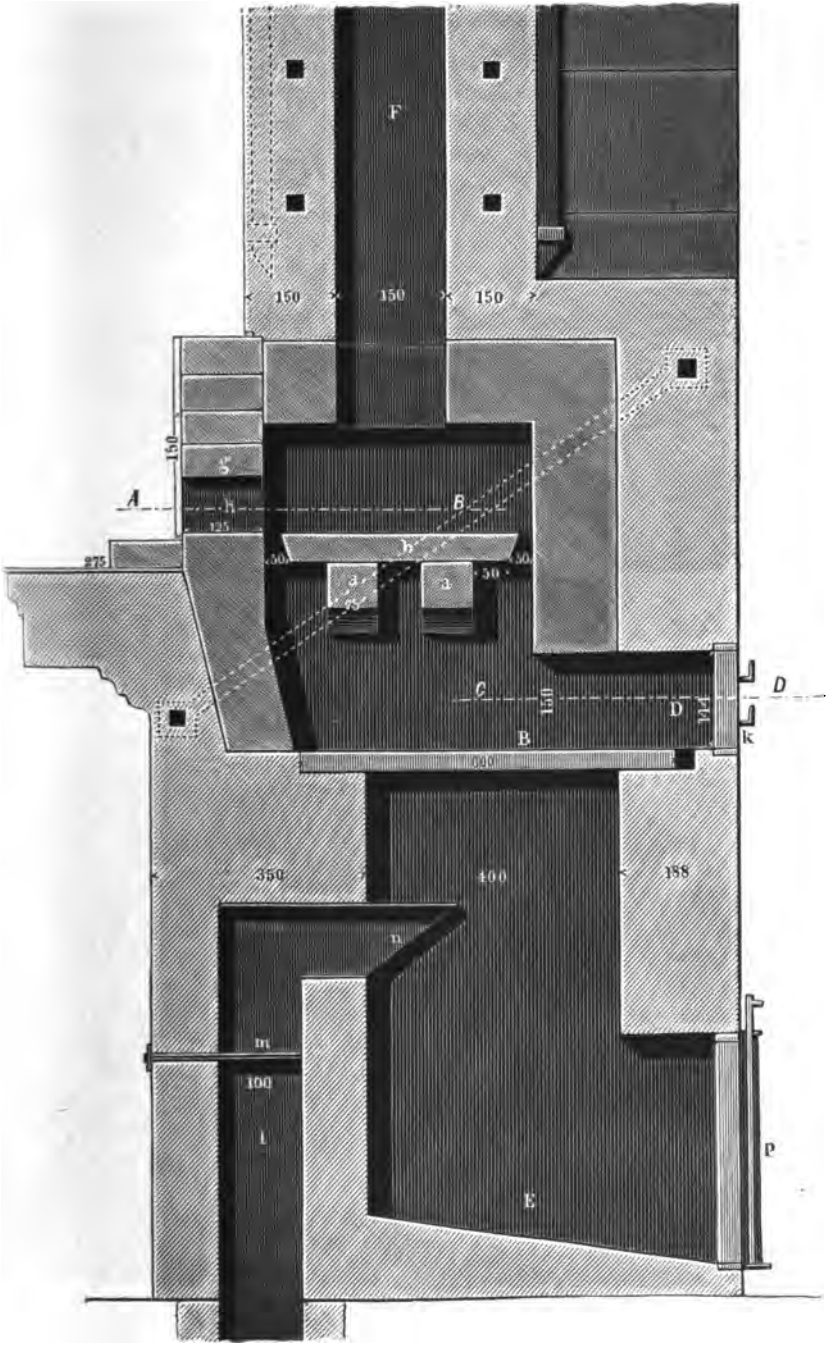
Feststehende Windöfen dienen meistens zur Vornahme von Eisen- und Zinnproben, transportable Windöfen dagegen zur Vornahme von Blei- und Kupferproben, zu Destillationen und Sublimationen.

Einen Windofen (Tiegelofen) für Steinkohlenfeuerung[1]) zeigen die Figuren 39 bis 41. Derselbe ist den bereits beschriebenen Muffelöfen für gleiche Befeuerung sehr ähnlich construirt, und dadurch von dem Muffelofen verschieden, dass auf die beiden im Feuerraum eingesetzten Tragziegel *a* drei feuerfeste Thonplatten *b* derart aufgelegt sind, dass die Flamme durch die zwischen denselben bleibenden Zwischenräume und zwischen den Platten und den Seitenwänden in den Raum streicht, wo die Tuten stehen, deren je nach der Grösse 18 bis 24 Paar eingesetzt werden können. Die Bezeichnung in den Figuren ist dieselbe, wie bei den Muffelöfen, die Luftzuführung und Regulirung der Temperatur ist ebenfalls dieselbe, es bieten aber diese Oefen gegenüber den Windöfen mit Holzfeuerung den Vortheil, dass man die Tuten jederzeit herausnehmen und sofort eine neue Partie einsetzen kann, wodurch das Brennmaterial besser ausgenutzt, somit an Brennstoff erspart wird, und man auch schneller arbeiten, d. h. in derselben Zeit mehr Proben vornehmen kann.

Drei der beschriebenen Muffelöfen und zwei Windöfen (Tiegelöfen) stehen in einem Ofenmassiv, wie dies in Fig. 42 (S. 43) dargestellt ist; vor den Oefen läuft in 1,75 m Höhe über der Sohle des Probirgadens ein mit Eisenplatten belegtes Gesimse, das als Arbeitsplatte vor den Oefen dient. Vorder- und Rückwand der Oefen sind verankert; an der

[1]) Rittinger's „Erfahrungen" etc., 1858, S. 30.

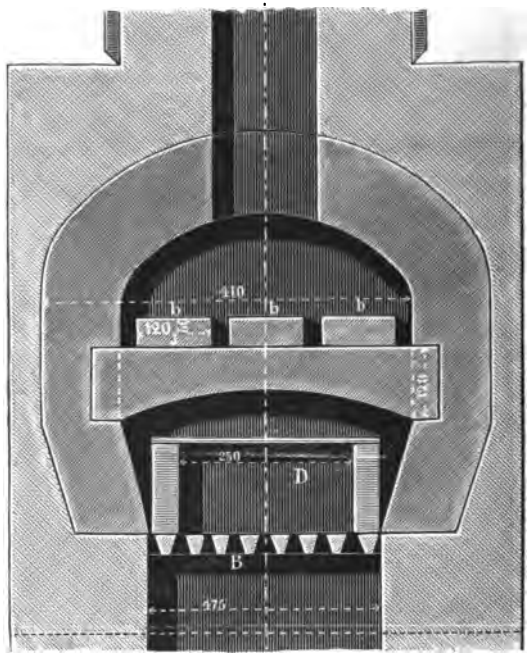
Fig. 39.


F
150
150
150
150
g
A
h
B
125
275
50
b
50
a
a
75
50
C
150
D
D
144
k
B
600
350
400
188
n
m
100
l
p
E

Rückseite befindet sich eine Thür, durch welche man in den Mantel steigen, und dort Reparaturen vornehmen, sowie die Flugasche ausräumen kann.

Gebläseöfen. Diese sind kleine Schachtöfen, in welchen die Temperatur durch zugeführten Gebläsewind so weit gesteigert werden kann, dass man darin in hinlänglich feuerfesten Gefässen Eisen und Zinn reduciren und selbst Platin zum Schmelzen bringen kann. Es werden, weil diese Oefen kleiner sind, entweder nur ein Tiegel oder mehrere, aber dann kleinere Tiegel eingesetzt. Das Brennmaterial wird in Wall-

Fig. 40.



nuss- bis Eigrösse und häufig Koks angewendet, weil diese dichter sind und gebildete Kohlensäure weniger leicht zu Kohlenoxydgas reducirt wird. Diese Oefen sind gewöhnlich transportabel, es giebt aber auch feststehende; erstere sind bequemer, weil sie weniger Raum einnehmen, und wenn man sie nicht braucht, zur Seite gestellt werden können, wo sie im Raume nicht behindern.

Den Deville'schen Gebläseofen zeigt Fig. 43. Der feuerfest ausgekleidete Blechcylinder *a* steht auf einem Kessel von Gusseisen *d*, welcher mit einer durchlöcherten Eisenplatte bedeckt ist; *c* die Oeffnungen derselben. Der Kessel selbst hängt in einem von vier Füssen getrage-

Fig. 41.

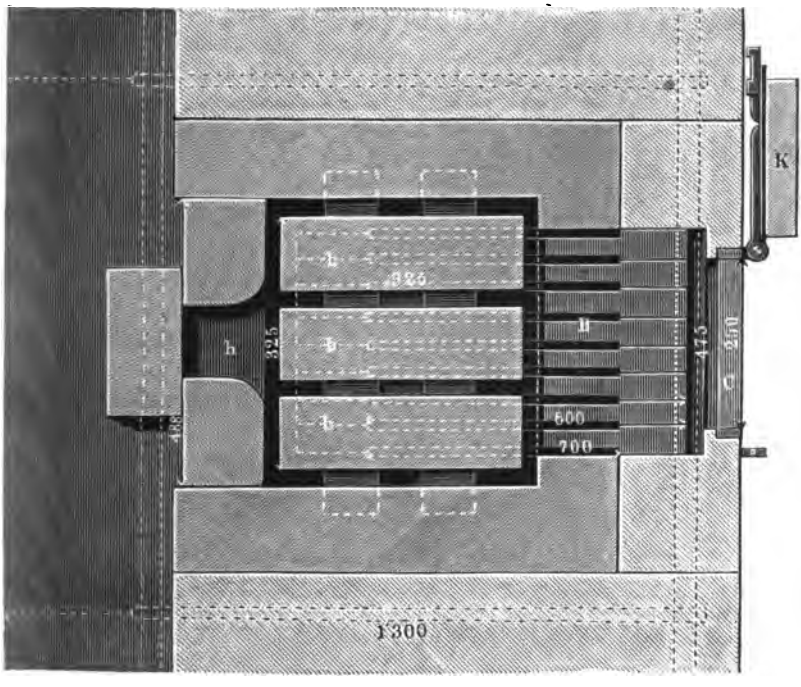
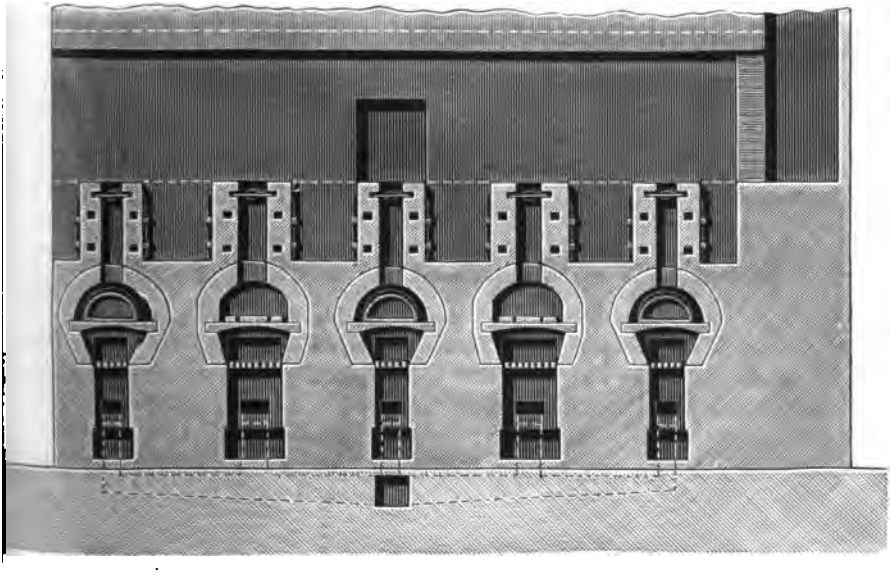


Fig. 42.

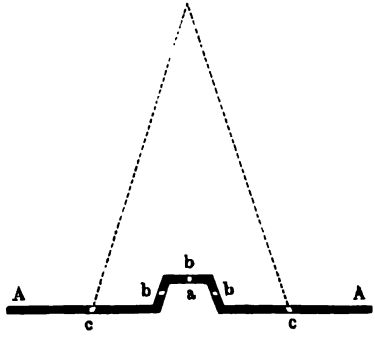


nen Ringe und hat ein Ansatzrohr *b*, welches durch einen Schlauch mit einem Blasebalg in Verbindung gesetzt wird. In einem solchen Ofen erreicht man Temperaturen, bei welchen Tiegel aus feuerfestem Thon schmelzen, so dass man Tiegel von Kalk oder Magnesit oder Thonerde anwenden muss.

Fig. 43.

Ch. Welch[1]) hat den Deville'schen Ofen dadurch verbessert, dass er die schmiedeeiserne Bodenscheibe des Ofens mit einem Conus *a* (Fig. 44) versah, welcher 4 Löcher *b* von 15 mm Weite besitzt, die zur Kühlerhaltung des Untersatzes dienen, und wovon eines in der oberen Fläche und drei in den Seiten sich befinden. Die Bodenscheibe *A* hat 12 runde Löcher *c* von 5 mm Weite, welche so gebohrt sind, dass ihre Achsen in etwa 18 cm Entfernung von der Scheibenoberfläche zusammentreffen, wodurch die Leistungsfähigkeit des Deville'schen Ofens bedeutend erhöht wird. Als Untersatz dient ein über den Conus *a* umgestülpter Tiegel von etwa 45 mm Höhe, auf welchen erst der eigentliche Schmelztiegel zu stehen kömmt; vom Anfeuern an gerechnet können in 20 Minuten 120 g Schmiedeeisen in völligen Fluss gebracht werden. Als Brennmaterial dienen Koksstücke von 1 bis 2 cm Durchmesser.

Fig. 44.

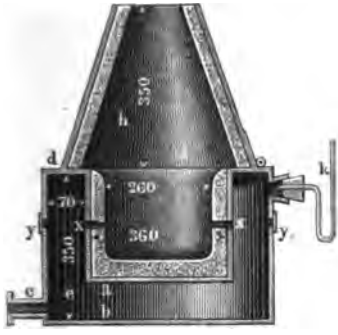


Die Einrichtung eines Gebläseofens nach Sefström (Sefström'sche Gebläseöfen) zeigt Fig. 45. Ein unten geschlossener, oben offener Cylinder von Blech *a*, welcher innen mit Fröschen zum Festhalten des feuerfesten Futters und mit 6 bis 8 Düsenröhren versehen ist, steht central in einem grösseren, eben solchen Blechcylinder *b*, welcher eine Ansatzröhre mit Flantsche *c* angenietet hat, um mit einem Gebläse in Verbindung ge-

[1]) Dingler's Journal, Bd. 129, S. 159.

setzt werden zu können. Beide Blechcylinder sind oben durch einen an beide festgenieteten Blechkranz *d* verbunden, und also der zwischen beiden befindliche Raum geschlossen. Dieser Apparat steht auf einem Gestelle mit Rollfüssen, um ihn leichter bewegen zu können, und hat gewöhnlich einen Aufsatz oder einen um ein Charnier beweglichen Hut *h*, um die Kohlensäule im Ofen erhöhen zu können. Den Düsen gegenüber im äusseren Cylinder befinden sich Oeffnungen *y*, in welche kleine Glasscheiben eingekittet werden, um die Verbrennung vor den Düsen zu beobachten; ausserdem hat der äussere Cylinder gewöhnlich noch ein kurzes Ansatzrohr, um ein Manometer *k* anbringen zu können.

Fig. 45.



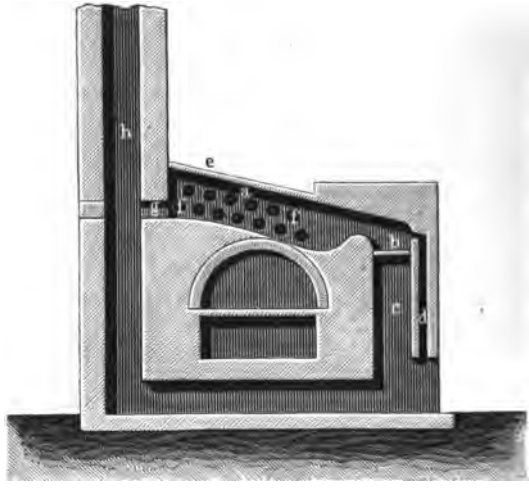
Soll ein solcher Ofen in Betrieb gesetzt werden, so wird zuerst das feuerfeste Futter desselben ausgewärmt, sodann die Tiegel eingesetzt, und der Ofen an ein Gebläse (zumeist der gewöhnliche lederne Blasebalg mit Luftreservoire der Schmiede) angehängt; die Luft tritt durch das Ansatzrohr *c* in den Raum *e* zwischen beide Cylinder und durch die Düsen *x* in den bis an den Rand der Düsen mit feuerfestem Thon ausgefütterten inneren Cylinder *a*, in welchen die Tiegel eingesetzt werden.

Die Tiegel werden in solche Oefen derart eingestellt, dass der tiefste Punkt des Tiegelinnern, in welchem sich das reducirte Metall zu einem Korn ansammeln soll, mehr im Horizont der Düse und im Focus derselben sich befindet, weil dort die höchste Temperatur herrscht; sollen mehrere Tiegel eingesetzt werden, so stellt man vor jede Düse einen solchen auf einen passenden Untersatz in einer Entfernung von etwa 5 cm von der Ofenwand so, dass zwischen dieser und dem Tiegel stets Kohlen sich befinden, und der Luftstrom nie direct den Tiegel treffen kann. Die zur Heizung dienenden Kohlen sollen in Stücken von möglichst gleicher Grösse, frei von Staub und Lösche angewendet werden; Stücke von 3 bis 4 cm Seitenlänge sind am passendsten. Das Anzünden in diesen Oefen geschieht von unten, und wird anfangs der Blasebalg nur wenig und erst dann stärker angezogen, wenn die Flamme oben durchgeschlagen hat. Die Tiegel können aus dem Ofen erst nach dem Niedergehen der Kohlen oder nach dem Erkalten des Ofens ausgehoben werden.

Destillirŏfen. Eigentliche Destillirŏfen stehen nur da in Anwendung, wo viele solche Proben vorgenommen werden sollen; die Muffel- und Windöfen lassen sich, wie bereits gezeigt wurde, leicht für Destillationsproben herrichten.

Zu Idria in Krain ist für die Quecksilberproben der in Fig. 46 abgebildete Ofen in Verwendung; *a* ist der Herdraum, *b* der Rost, *c* der

Fig. 46.



Aschenfall, *d* ein Luftzuführungscanal, *e* ein eisernes Gewölbe, das mittelst Ketten und Winden aufgezogen werden kann, *f* die Oeffnungen, durch welche die Destillirkolben gesteckt werden, *g* der Fuchs, *h* die Esse.

Probirgefässe für Proben auf trockenem Wege.

Die Probirgefässe für Proben auf trockenem Wege sind von Thon, Knochenmehl, Aescher, Kohle, Eisen, Kalkerde oder Thonerde; dieselben haben zum Theil eigene Benennungen, und zwar werden die aus Thon hergestellten, mehr flachen und niedrigen, schüsselförmigen Gefässe Scherben, die mehr hohen Tiegel, und solche Tiegel mit Fuss Tuten genannt. Die aus Knochenmehl oder Aescher gefertigten Probirgefässe nennt man Capellen.

Die Materialien, woraus die Probirgefässe gefertigt werden, müssen bestimmten Anforderungen entsprechen, wenn sie brauchbar sein sollen, wovon im Allgemeinen die Eigenschaft einer gewissen Feuerbeständigkeit und Widerstandskraft gegen Corrosion die wesentlichsten sind.

Speciell die Thongefässe müssen folgende Eigenschaften haben:

1) Sie müssen so weit feuerbeständig sein, dass sie, wie man sich technisch ausdrückt, im Feuer stehen, d. h. bei der Temperatur, welcher sie ausgesetzt werden, nicht erweichen und ihre Form behalten.

2) Sie müssen dem Durchfressen der von ihnen eingeschlossenen geschmolzenen Massen hinreichend widerstehen.

3) Sie müssen hinlänglich dicht sein, und

4) Sie dürfen in der Hitze nicht rissig werden, und müssen in manchen Fällen ohne Schaden raschen Temperaturwechsel ertragen können.

Prüfung der Probirgefässe aus Thon. Auf die vorangeführten Eigenschaften müssen die Probirgefässe geprüft werden, welche Prüfung in folgender Weise vorgenommen wird:

1) Um ihre Widerstandskraft gegen das Durchfressen und ihre Dichte zu erproben, schmilzt man in denselben Bleiglätte ein; je öftere Schmelzungen ein Gefäss aushält, um so besser ist der Thon, woraus dasselbe gefertigt wurde. Schwefeleisen reagirt auf die Dichte der Gefässe richtiger, weil es sich dem Thon gegenüber indifferent verhält, doch ist ein Gefäss, worin ohne Anstand Bleiglätte geschmolzen werden kann, immer auch dicht genug. Je mehr Kieselerde ein Thon enthält, und je lockerer ein Probirgefäss gearbeitet ist, um so weniger wird es dem Durchfressen widerstehen.

2) Wenn man die Gefässe in kaltem Zustande in einen stark geheizten Ofen einträgt, sie glühend werden lässt, dann herausnimmt und einer kalten Luftströmung oder kaltem Gebläsewind aussetzt, dann wieder in den Ofen bringt, und diese Proben ohne Einfluss auf die äussere und innere Oberfläche der Gefässe bleiben, dann ertragen sie den Temperaturwechsel gut, und man überzeugt sich von der Richtigkeit dieser Probe, wenn man in denselben Gefässen Bleiglätte einschmilzt, wo sich entstandene feine Haarrisse an den glasirten, glänzenden Fäden an der Aussenseite zu erkennen geben.

Prüfung des Thons auf seine Feuerbeständigkeit. Diese Prüfung ist nicht selten Aufgabe des Hüttentechnikers, und wird diese Probe deshalb hier für sich selbstständig behandelt. Nachdem die chemische Analyse keinerlei genügenden Aufschluss über diese Eigenschaft des Thones giebt, so empfehlen sich hiefür die folgenden zwei auf Empirie beruhenden Verfahrungsarten.

Die Methode von Bischof[1]) gründet sich auf die Wahrnehmung, dass der in unseren gewöhnlichen Feuerungen unschmelzbare Quarz, einem Thone beigemengt, diesen an dem Zusammenschmelzen hindert, und dass die Menge Quarz, welche man dem Thone beimengt, um denselben auf einen gleichen Grad der Strengflüssigkeit, wie z. B. einen Vergleichsthon zu bringen, annähernd das Maass der Feuerbeständigkeit der Thone abgiebt, d. h. die Strengflüssigkeit des Thons steht im umgekehrten Verhältniss zu dem Quarzversatz. Zur Vergleichung wählt man einen Thon bester Qualität, und bezieht auf diesen die durch die Probe ermittelten Resultate. Der verwendete Quarz muss vollkommen rein und

[1]) Dingler's Journal, Bd. 159, S. 54; Bd. 161, S. 208 und 291; dann Bd. 163, S. 127 und Bd. 164, S. 116.

fein verrieben sein; er wird mit den beiden Thonsorten im Verhältniss von 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10 Theilen gut gemengt und daraus Prismen geformt, diese bezeichnet und getrocknet, und hierauf in einem Deville'schen Gebläseofen durch 12 Minuten bis zur vollen Weissgluth erhitzt. Das Maass der Strengflüssigkeit ist durch denjenigen Quarzversatz gegeben, bei welchem die beiden Thone einen gleichen Grad von Sinterung zeigen; ist nun z. B. bei dem zu prüfenden Thon bei 4 Thln. Quarzzusatz die Sinterung gleich jener, welche der zur Vergleichung genommene Thon bei 1 Thl. Quarzzusatz zeigt, so ist das Verhältniss 4 : 1 = 4 das Maass der Feuerbeständigkeit in Bezug auf den Normalthon, mit welchen man vergleicht, und welcher selbstverständlich genannt werden muss, oder: der Probethon erfordert viermal mehr Quarzpulver, als der Normalthon, damit sich beide gleich strengflüssig zeigen. Zur Vergleichung wird ein Thon bester Qualität von Garnkirk in Schottland empfohlen, welcher nach Bischof's Analyse enthält:

Kieselerde	39,63
Thonerde	35,98
Kalk	0,42
Bittererde	0,85
Eisenoxyd	1,00
Alkalien	1,60
Wasser	14,99
Sand	4,63
zusammen	99,10

Sehr viel Quarz führende Thone müssen geschlämmt, der abgeschlämmte Theil dem Gewichte nach bestimmt und dieser erst auf seine Feuerfestigkeit geprüft werden.

Der Quarzversatz bezeichnet zugleich das Maass des Bindevermögens des zu untersuchenden Thons; diejenige Mischung, welche im getrockneten ungebrannten Zustande mit dem Finger gestrichen abzustäuben beginnt, giebt den Grad des Bindevermögens an, welcher in geradem Verhältniss zum Quarzversatze steht, und je bindender ein Thon bei gleicher Strengflüssigkeit, um so besser ist er, weil seine Feuerfestigkeit durch Zusätze verbessert werden kann.

Sehr gute feuerfeste Thone, welche hauptsächlich zur Erzeugung von Schmelztiegeln verwendet werden, sind die von Grossalmerode in Hessen (*a*), von Schilddorf bei Passau (*b*), dann von Göttweih (*c*) in Niederösterreich, welcher zu Stahlschmelztiegeln, dann zu Theuberg (*d*) und Zettlitz (*e*) bei Karlsbad, dann zu Klikau (*f*) bei Budweis in Böhmen, endlich zu Stroud-Maiseroul bei Andennes in Belgien (*g*), von Saarau in Preussisch-Schlesien und von anderen Orten, welche viel zur Erzeugung feuerfester Steine, Muffeln und Röhren für die Zinkdestillation, zu Porcellankapseln und dergleichen Verwendung finden.

Die hier angeführten Thone haben die folgende Zusammensetzung ergeben:

	a nach Salvetat	b nach Salvetat	c nach Salvetat	d nach Salvetat	e nach Bischof	f nach Balling	g nach Bischof
Kieselerde . . .	47,50	45,79	65,60	40,53	58,39	47,15	39,69
Thonerde	34,37	28,10	20,75	38,54	27,94	33,55	34,78
Kalkerde	0,50	2,00	1,65	0,08	2,74	0,21	0,68
Bittererde . . .	1,00	—	Spur	0,38	1,00	1,06	0,41
Eisenoxyd . . .	1,24	6,55	2,00	0,90	Spur	2,20	1,80
Alkalien	Spur	—	—	0,66	—	—	0,41
Wasser	14,00	16,50	10,00	13,00	10,00	13,50	12,00
Sand	—	—	—	5,15	—	—	9,95
Phosphorsäure .	—	—	—	—	—	0,06	—
Schwefelsäure . .	—	—	—	—	—	0,10	—
Feuchte	0,43	0,05	—	—	—	1,40	—

Nach Otto [1]) macht man aus dem zur Probe bestimmten und aus dem zur Vergleichung gewählten Thone ganz gleiche Probestücke, von jedem zwei Stück, trocknet und brennt sie, und setzt sie in einem Sefström-Ofen einander diagonal gegenüber, derart, dass die vier zusammen ein Rechteck bilden, wie die nebenstehende Skizze (Fig. 47) zeigt. Man bringt sie zuerst bei Holzkohlen, dann bei Koksfeuerung bis zur völligen Weissgluth, 1 bis 3 Stunden lang, und urtheilt nach dem Grade der Schmelzung derselben an den Kanten und Ecken. Bei 12 bis 13 mm Quecksilbersäule Pressung schmelzen gewöhnlich feuerfeste Thone schon nach einer Stunde, weshalb man diesen Winddruck erst gegen Ende des Probeschmelzens anwendet.

Fig. 47.

Alkalien, Phosphate und Metalloxyde beeinträchtigen die Feuerfestigkeit des Thons am meisten; je mehr Thonerde ein Thon enthält, um so feuerfester ist er. Am schädlichsten sind Alkalien und Phosphate, dann folgen Eisen- und Manganoxydul; ein bei dem Brennen blos gelb werdender Thon ist brauchbar. Man erhöht die Feuerfestigkeit der Thongefässe durch Beimengen von Chamotte, oder Grafit, oder Koks zum Thon, durch Herstellung glatter nnd starker Gefässwände und starkes Brennen der Gefässe und wird der Thon vor seiner Verwendung besonders vorbereitet.

[1]) Dingler's Journal, Bd. 163, S. 193.

Diese Vorbereitung besteht zunächst in einem Einsumpfen des Thones, um denselben „faulen“ zu lassen, wobei Alkalisalze ausgelaugt und organische Substanzen zersetzt werden; nach längerer Zeit wird er herausgehoben, geschlämmt, und die durch ein Sieb gelaufene Trübe in in die Erde gegrabenen Gruben sich klären gelassen. Das Wasser zieht sich in die Erde, und wenn der Thon wieder knetbar geworden ist, wird er in parallelepipedische Stücke geformt, und davon mit einem krummen Messer dünne Lagen abgeschnitten, wobei noch gröbere Sandkörner ausgehalten werden, dann wird er unter Wasserzusatz gut durchgetreten, etwaige Versatzmittel hier beigegeben und gut eingeknetet und zu kleineren Stücken geformt, aus welchen man dann mit freier Hand die Gefässe formt, oder auf der Töpferscheibe dreht, oder endlich in eigenen Formen presst, worauf dieselben zuerst im Schatten, dann in geheizten Stuben so lange getrocknet werden, bis sie vollständig erhärten; man brennt sie schliesslich in einem Töpferofen.

Die Probirgefässe sind nun folgende:

a) Scherben,

1) Röstscherben, welche nicht sehr feuerbeständig sein, aber rasche Temperaturveränderungen gut ertragen müssen; sie werden in eingeölten Formen gepresst, erhalten einen Chamottezusatz, müssen auf der Innenseite möglichst glatt, und recht flach sein (Fig. 48). Vor dem Gebrauche werden sie mit Röthel oder Kreide ausgestrichen, das Feine mit dem Fingerballen gut eingerieben und das Ueberflüssige mit einem Staubpinsel abgekehrt.

Fig. 48.

2) Ansiedescherben; Einränkscherben werden sehr stark gepresst, erhalten ebenfalls Chamottezusatz und recht starke Wände, um dem Durchfressen des Bleioxyds zu widerstehen; auch sie müssen Temperaturwechsel gut vertragen können und sind tiefer bei geringerem Durchmesser als die Röstscherben (Fig. 49).

3) Spleissscherben; diese müssen sehr feuerfest sein, da sie höhere Temperaturen auszuhalten haben, und müssen gleichzeitig starken

Fig. 49. Fig. 50. Fig. 51.

Temperaturwechsel leicht aushalten. Sie sind sehr flach, und hat man solche ohne Fuss (Fig. 50) und mit Fuss (Fig. 51); letztere erfordern viel Geschicklichkeit in der Handhabung, und dient zu ihrer Bewegung ein eigener Haken mit Holzheft, der Spleisshaken, Fig. 52, welcher um den Fuss und unter den Teller des Scherbens gelegt wird, so, dass man den Scherben leicht nach allen Seiten neigen kann.

4) Mehlscherben (Fig. 53), werden aus gewöhnlichem Thon hergestellt, und dienen bloss zur Aufnahme der Probemehle und Probeposten.

Fig. 52.

Fig. 53.

b) Tiegel von verschiedener Grösse und Form, welche man sich zum Theil selbst fertigt, zum Theil im Handel bezogen werden können. Die letzteren sind die folgenden:

1) Passauer Tiegel, Ypser Tiegel, aus einem mit Graphit versetzten Thon gefertigt, weshalb sie auch Graphittiegel genannt werden. Die grösseren bis 100 Kilo und mehr fassenden dienten früher auf den Hütten zum Raffiniren des Silbers und werden noch gegenwärtig in den Münzwerkstätten zum Herstellen der Leguren verwendet; die kleinsten Sorten können $^1/_8$ Kilo geschmolzenen Metalls aufnehmen und erhält man dieselben in allen Grössen im Handel.

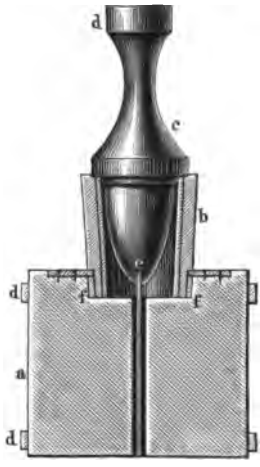
2) Hessische Schmelztiegel, theils rund, theils dreieckig; dieselben werden in ganzen Einsätzen zum Verkaufe gebracht. Der Thon, aus welchem sie gefertigt werden, erhält grobes Quarzkorn als Versatz, weshalb sie von basischen Substanzen stark angegriffen werden, doch ertragen sie leicht Temperaturwechsel, und sind zur Erzeugung von Boraxglas etc. sehr gut zu gebrauchen, wo sie oft mehrere Schmelzungen aushalten.

3) Für Schmelzungen in sehr hohen Temperaturen genügen die vorstehend angeführten Thongefässe nicht; für solche Fälle fertigt man sich Tiegel aus Kalkerde oder Magnesit, indem man z. B. ein prismatisches Stück gebrannten Kalks ausbohrt. Solche Tiegel sind aber schwer herzustellen, und deshalb empfiehlt Deville gleiche Theile Thonerde und Marmor stark zu glühen, einen Theil des Gemenges mit einem Theile geglühter Thonerde und einem Theile durch Ammoniak aus Alaunlösung gefällter Thonerde zu mengen, Tiegel daraus zu formen und zu brennen; solche Thonerdetiegel vertragen jede Hitze und jeden Temperaturwechsel.

Forbes empfiehlt folgende Methode zur Herstellung sehr feuerfester Tiegel: Gute Thontiegel werden zuerst mit Russ gefüllt, derselbe eingepresst und mit einem passend geformten Messer die Füllung wieder so weit ausgeschnitten, bis ein 12 mm starker Mantel an der Innenwand des Tiegels zurückbleibt; man reibt dann die Innenfläche mit einem Glasstab recht glatt, füllt den Hohlraum mit Aetzkalk aus, stampft auch diesen fest und schneidet nun hierin den eigentlichen Schmelzraum aus. Dieses Kalkfutter, anfangs sehr weich, soll bei dem Erhitzen sehr fest und compact werden, und die Zwischenschicht von Kohle verhindert die Einwirkung des Kalks auf die Wandungen des äusseren Tiegels.

4) Kohlentiegel für Eisen- und Zinnproben. Diese Tiegel aus Handlungen einzeln oder selbst in grösseren Partien zu beziehen, ist sehr kostspielig; es ist vortheilhafter, sich dieselben selbst anzufertigen, wozu man sich des in Fig. 54 A abgebildeten Apparates oder einer Tiegelpresse bedient.

Fig. 54 A.



In einen runden oder viereckigen Holzblock *a* von etwa 250 mm Höhe und 200 mm Durchmesser oder Seitenlänge, welcher in der Mitte einen kreisrunden, etwa 25 mm tiefen und am Boden mit Blech gefütterten Ausschnitt von beiläufig 100 mm Durchmesser hat, ausserdem in der Mitte bis herab durchbohrt ist, passt ein eiserner innen glatt ausgedrehter und nach unten zu etwas conisch zulaufender Ring *b*, die Nonne (Fig. 54 B), welcher aussen mit Blei umgossen ist. In dem Bleimantel sind zwei einander gegenüber liegende Führungen *f* ausgeschnitten, in welche zwei an den Holzblock befestigte, eiserne Vorsprünge eingreifen, um die eingesetzte Nonne, nachdem sie um etwas gedreht wurde, in dem vertieften Ausschnitt festzuhalten. Der Stempel *c*, der Mönch, ist aus Holz glatt gedreht, und erhält einen an 100 mm langen Leitdorn *e* von starkem Draht, um den Stempel immer centrisch in die Nonne einzutreiben. Bei Anfertigung der Tiegel werden zuerst alle Bestandtheile der Tiegelform wohl gereinigt, Mönch und Nonne etwas eingeölt, sodann die Nonne eingesetzt, zu etwa $^3/_4$ mit feuerfester Thonmasse gefüllt, der Mönch aufgesetzt und mittelst nicht zu starker Hammerschläge unter steter Drehung um seine Achse eingetrieben. Sobald der Mönch festsitzt und nicht mehr tiefer dringt, wird er drehend herausgezogen, die im Boden von dem Leitdorn gelassene Oeffnung verstopft und verschmiert, die Nonne herausgehoben, die vorstehenden Ränder der Thonmasse abgeschnitten, die Nonne dann umgestürzt, und der fertige Tiegel am besten mit einem runden Holze, welches ziemlich knapp in die untere Oeffnung der Nonne passt, vorsichtig herausgedrückt.

Der Mönch *c* ist an seinem oberen Theile, wo er die Hammerschläge erhält, sowie auch der Holzblock mit eisernen Reifen *d* armirt; der Hammer, mit welchem der Mönch eingetrieben wird, ist von Holz. Das Schlagen der Tiegel geschieht auf einem grossen Holzblock.

Man fertigt stets eine grössere Anzahl Tiegel auf einmal, welche langsam getrocknet und sodann gebrannt werden; der feuerfeste Thon wird mit wenig Wasser so angemacht, dass er sich ballen lässt, ohne auf der Hand Feuchtigkeit zu hinterlassen. Sehr gute solche Kohlentiegel

erzeugt man durch Mengen von ein Volumtheil ungebrannten feuerfesten Thons mit zwei Volumtheilen Chamotte.

Die ausgebrannten Tiegel werden dann gefüttert; man verwendet als Futter fein gesiebtes Holzkohlen- oder Kokspulver, das mit dünnem Leim- oder Bierwasser derart angefeuchtet und durchgearbeitet wird, dass es nicht mehr Feuchtigkeit enthält, als die zur Anfertigung der Tiegel dienende Masse. Mit der Kohle wird der gebrannte Tiegel lose angefüllt, unter Drehen ein kleiner, hölzerner Mönch eingedrückt und ebenso wieder herausgezogen. Das Futter lässt man an der Luft trocken werden. Man hat darauf zu sehen, dass das Futter innen glatt sei und keine Sprünge zeige; die Tiegel selbst dürfen weder schmelzen noch

Fig. 55.

Fig. 54 B.

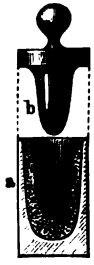


Fig. 56.

Fig. 57.

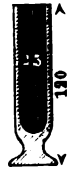


Fig. 58.

springen. Fig. 55 *a* zeigt den fertigen ausgefütterten Tiegel, Fig. 55 *b* den dazu dienenden Mönch.

Auch kleinere Graphittiegel können derart gefüttert und zu Eisenproben verwendet werden; für Möllerproben eignen sich vorzüglich grössere Graphittiegel, welche man ausfüttert, da die Anfertigung solcher grösserer feuerfester Tiegel schwieriger ist und man hierzu eines zweiten, besonderen Apparates bedarf.

5) Man fertigt auch sogenannte Käse, d. i. Untersätze, auf welche die Tiegel über dem Roste aufgestellt werden, und Deckel zum Bedecken derselben. Erstere seien unten breiter als oben und etwa 75 mm hoch; letztere sind 8 bis 10 mm stark und so gross, dass sie den Tiegel oben bedecken. Untersätze und Deckel werden aus feuerfestem Materiale in kleinen Kästchen, wie Ziegel, gestrichen; sie können oft mehrmal gebraucht werden.

6) Tutten sind Schmelztiegel von besonderer Form mit einem Fuss; sie haben gewöhnlich von oben nach unten zu an Stärke zunehmende Wände, sind bald ausgebaucht, bald cylindrisch, und haben meist im untersten Theil eine Vertiefung, die Tuttenspur, in welcher sich der erschmolzene Regulus ansammelt. Sie müssen ziemlich feuerfest sein und erhält der Thon bei ihrer Herstellung ebenfalls einen Chamottezusatz, weil in ihnen die Substanzen meist mit alkalischen Zuschlägen geschmolzen werden (Fig. 56 und 57).

7) Die Kelchtutten (Fig. 58 v. S.) erhalten entweder ein Kohlenfutter, dessen Herstellung oben angegeben wurde, und dann müssen dieselben sehr feuerfest sein, weil sie, wenn sie so vorgerichtet sind, zu Eisenproben verwendet werden; sie dienen aber sehr häufig bloss zum Einsetzen grösserer Platintiegel, wenn grössere Mengen einer Probesubstanz aufzuschliessen sind, und die Aufschliessung im Kohlenfeuer vorgenommen werden muss, und dann erhalten sie ein Futter von gebrannter Magnesia, welches den Tiegel zwischen den Tuttenwänden umschliesst.

c) Röhren und Retorten für Sublimationen und Destillationen; diese werden, um sie für Gase undurchdringlich zu machen, so stark gebrannt, dass sie fritten, oder sie werden aussen mit einer Glasur versehen.

d) Muffeln. Diese müssen sehr feuerbeständig sein; sie werden von verschiedener Grösse, theils in einem Stück geformt, theils aus zwei Stücken, dem Blatt und dem Gewölbe mit der Rückwand. Die Muffeln werden aus geschnittenen, noch weichen Thonplatten über hölzerne Modelle geformt und die Augen darin dann ausgeschnitten, wenn sie etwas angezogen haben und ohne Modell stehen.

e) Probirgefässe aus Eisen, Tiegel von Schmiedeeisen, sowie Schalen von Eisenblech werden bei den Bleiproben angewendet; eiserne Retorten in Form von Kolben finden bei den Quecksilberproben Verwendung.

f) Probirgefässe aus Knochenasche und Aescher (Capellen). Diese sind den Ansiedescherben ähnliche Gefässe, welche selten aus Holzasche allein, meist aus einem Gemenge von Knochenasche mit Holzasche, wo möglich Buchenholzasche, oder aus Knochenasche und Aescher, oder endlich aus einem Gemenge von Mergel mit Holzasche, Knochenasche oder Aescher hergestellt werden; sie dienen zum Abtreiben der Silber- und Goldproben, seltener bei Kupferproben. Capellen aus einem Gemenge von Knochenasche mit Holzasche haben den Vortheil, dass sie mehr Hitze in sich aufnehmen und an kälteren Stellen der Muffel die Bleie leichter im Treiben erhalten; die Holzasche ist weniger wärmeleitend und dient, sowie der Aescher, deshalb als Versatz zur Knochenasche. Aescher ist der Rückstand von der Seifebereitung und ist sehr verschieden zusammengesetzt (zumeist Carbonate und Phosphate von Kalk- und Talkerde nebst Aetzkalk), und muss vor seiner Verwendung ausgelaugt und darauf geglüht werden; die Knochenasche besteht im Wesentlichen aus Calciumphosphat mit etwas Calciumcarbonat.

Holzaschen sind folgends zusammengesetzt:

Es geben:	Birken	Buchen	Eichen	Fichten	Kiefern	Tannen
Procente an Asche	2,6	5,5	5,1	2,1	2,6	2,4
Diese enthält:						
Kaliumoxyd . . .	0,3	0,9	0,5	0,1	0,3	0,4
Natriumoxyd . . .	0,2	0,2	0,2	0,6	0,1	0,2
Magnesia	0,2	0,6	0,2	0,1	0,2	0,1
Kalk	1,5	3,1	3,7	1,0	1,3	1,2
Schwefelsäure . . .	—	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Phosphorsäure . .	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1
Kieselsäure	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2

Die Knochenasche enthält nach Heintz[1]):

	von Ochsenknochen	von Schafsknochen
Phosphorsauren Kalk	58,30	62,70
Kohlensauren Kalk	7,07	7,00
Phosphorsaure Bittererde . . .	2,09	1,59
Kalkerde	1,96	2,17
Organische Bestandtheile . . .	30,58	26,54,

und die feuerfesten Bestandtheile davon bestehen aus:

Phosphorsaurem Kalk	83,07	84,39
Kohlensaurem Kalk	10,07	9,42
Phosphorsaurer Bittererde . .	2,98	2,15
Flusssaurem Kalk	3,88	4,05

Zur Herstellung der Knochenasche sind alle Knochen tauglich, doch sollen Schafs- und Pferdeknochen die besten sein; die Knochen werden zuerst mit Wasser gut ausgekocht, um alle leimgebenden Substanzen zu entfernen, sodann getrocknet und in einem Windofen gut weiss gebrannt. Hierauf werden sie zerstampft, fein gesiebt, und das Siebfeine noch durch ein sehr feines Haarsieb geschlagen, um die Kläre von der Knochenasche abzuscheiden, welche letztere das Korn von grobem Weizenmehl haben soll; die Kläre wird noch geschlämmt, und das Feinste zur Ausfütterung der Innenseite der sonst fertigen Capelle verwendet, um dieselbe möglichst glatt zu machen.

Zur Herstellung der Capellen dient ein eigener aus Messing gedrehter Apparat, die Capellenform (Fig. 59), deren beide Theile man Mönch und Nonne nennt, und worin die Capellen entweder durch Schlagen mit einem hölzernen Hammer oder durch Pressen gefertigt werden. Eine empfehlenswerthe Capellenmasse besteht aus gleichen Volumtheilen Knochenasche und Holzasche; die Masse wird mit Wasser so weit angefeuchtet und gut durchgearbeitet, dass sie sich mit der Hand ballen lässt, ohne

[1]) Erdmann's Journal, Bd. 48, S. 24.

diese feucht zu machen, sodann in die auf eine glatte Unterlage gestellte Nonne eingedrückt, das über dem Rande stehende mit einem Bleche abgestrichen, und der Mönch senkrecht auf die Mitte der Nonne mit sanften Hammerschlägen eingetrieben, sodann der Mönch unter drehender Bewegung abgezogen, Kläre aufgestreut, und der Mönch nochmal aufgesetzt und daraufgeschlagen, und hierauf in gleicher Weise wie früher abgehoben. An dem Mönche darf keine Asche haften bleiben; die Nonne wird dann auf der Unterlage durch Fortschieben gelockert, um die an dem Boden haftende Capelle frei zu machen, dann abgehoben, über die hohle Hand gestürzt, und die Capelle vorsichtig mit dem Daumen herausgedrückt. Sicherer bringt man die Capellen aus der Nonne, wenn man diese mit der Unterseite auf einen von Holz oder Metall gefertigten Cylinder von etwas kleinerem Durchmesser, als die untere Oeffnung der Nonne ist, aufsetzt, und die Nonne langsam drehend nach abwärts zieht.

Fig. 59.

Gute Capellen (Fig. 60) sollen glatt, dicht und hinlänglich fest sein, d. h. sie sollen sich wohl mit der Hand zerdrücken lassen, dürfen aber, mit der Kluft gefasst, nicht zerbröckeln; sie sollen sich nicht abblättern, sie sollen weiss und porös sein, und ein ihnen gleiches Gewicht Bleioxyd aufnehmen können. Gute Capellen dürfen nicht rissig werden, sie dürfen keine Gase entwickeln, und ihre Masse darf mit den darin erzeugten Oxyden keine chemische Verbindung eingehen.

Fig. 60.

Die Capellen müssen langsam getrocknet und vor dem Gebrauche gut ausgeglüht, abgeäthmet, werden; wenn sich eine Capelle während des Treibens zu sehr vollgesogen hat und nicht mehr aufsaugt, so stellt man sie auf eine gut abgeäthmete, umgekehrt aufgestellte Capelle, welche dann die noch folgende Glätte aufnimmt. Zu sehr poröse Capellen sind nicht gut, weil sie dann grössere Verluste durch Capellenzug, d. i. durch Aufsaugung von Silberoxyd mit dem Bleioxyd verursachen, zu dichte Capellen aber reissen wieder leichter und das Treiben dauert zu lange, wobei mehr Silber verflüchtigt wird. Die Eigenschaft der Rissigkeit zeigen vorzüglich solche Capellen, die in der Mischung ihrer Masse zu viel Mergel enthalten.

g) Probirgefässe aus Kohlen oder Koks (Kohlencapellen, Kokscapellen). Die Kohlen- oder Kokscapellen dienen zur Entfernung des überschüssigen Arsens aus Arsenmetallen. Aus guter, von Sprüngen freier Holzkohle werden solche Capellen mit einem Messer ausgeschnitten, doch dürfen diese nicht lange im Feuer belassen werden, da sie bald veraschen. Kokscapellen erzeugt man aus dem Pulver aschenarmer Koks, wovon man vier Theile mit einem Theile geschmolze-

nen Schwarzpechs gleichmässig anrührt, die Masse nach dem Erkalten pulvert, noch Kokspulver zumengt, alles fein siebt, das Durchgesiebte durch Erwärmen zum Erweichen bringt und in Capellenformen schlägt, die fertigen Capellen aber in einem bedeckten Thontiegel (Kelchtutte) ausglüht, bis keine Gase mehr entweichen. Gute Kokscapellen müssen blasenfrei sein und klingen.

Probirgefässe für nasse Proben.

A. Für Maassanalysen.

Für die Durchführung von Maassanalysen ist nur eine Wägung, die der Probesubstanz erforderlich, es muss jedoch der Titer, d. i. der Wirkungswerth einer Cubikeinheit derjenigen Maassflüssigkeit bekannt sein, welche man als Reactiv bei der vorzunehmenden Untersuchung verwendet, sowie auch nöthig ist, das Volumen jener Lösung genau zu kennen, in welcher irgend ein Körper maassanalytisch bestimmt werden soll. Hierzu dienen aus Glas gefertigte Messgefässe, welche wir je nach der Gebrauchsart, in solche auf Einguss, und in solche auf Ausguss cubicirte eintheilen; zu den ersteren gehören a. der Messkolben, b. der Messcylinder; zu den letzteren gehören a. die Pipette, b. die Bürette.

Die Messkolben dienen zum Abmessen nur einer bestimmten Flüssigkeitsmenge, und sind in den Figuren 61 und 62 abgebildet. Sie seien gleichmässig dick im Glase, gut gekühlt, und die Marke, welche anzeigt, bis wohin der Kolben gefüllt werden müsse, um genau das bestimmte Volumen Flüssigkeit zu enthalten, befinde sich im unteren Drittel des Halses; das Inhaltsmaass sei darauf eingeätzt, und ist es gut, wenn die Kolben behufs guten Durchmischens der darin enthaltenen Flüssigkeiten mit einem eingeriebenen Glasstopfen versehen sind. Man bedarf zumeist solcher Kolben von $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 Liter Inhalt, und müssen dieselben, wenn sie auch nicht absolut richtig sein sollten, wenigstens relativ richtig sein, d. h. mit den übrigen gleichzeitig damit zur Verwendung gelangenden Messgefässen übereinstimmen, welcher Umstand übrigens für alle Messgefässe unter einander gilt.

Deshalb müssen die Messgefässe auf ihre Richtigkeit geprüft werden, welche Operation bei dem Kolben in folgender Weise geschieht: Der völlig trockene und reine Kolben wird auf einer der Belastung entsprechenden, genauen Wage tarirt, sodann mit Wasser von 16° C. bis zur Marke gefüllt, der über der Marke befindliche Theil des Halses gut abgetrocknet und nun der Kolben wieder gewogen. Wenn das Gewicht des Wassers bei einem Einliterkolben 999, bei einem Halbliterkolben

499,5 und bei einem Viertelliterkolben 249,75 g beträgt, so können die Kolben als richtig angesehen werden, jedoch sind bei wiederholten Wägungen Differenzen von 0,1, beziehentlich 0,07 und 0,05 g bei diesen Kolbengrössen tolerirt.

Der graduirte Cylinder, Messcylinder, dient zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen, und fasst gewöhnlich 200, 500 oder 1000 Cubikcentimeter; er sei, wo möglich, von geringerem Durchmesser, genau calibrirt, und seine Unterabtheilungen seien möglichst klein, doch schadet eine Eintheilung von 10 zu 10 cbcm nicht, da man, wenn die zu messende Flüssigkeit nicht genau bis zu einem Theilungs-

Fig. 61. Fig. 62.

strich reicht, bis dahin mit destillirtem Wasser auffüllen kann, zu welchem Zwecke man sich am sichersten einer Bürette bedient, aus welcher man vorsichtig bis zu dem bestimmten Theilstrich auslaufen lässt. Um gut durchmischen zu können, ist es ebenfalls vortheilhaft, wenn derselbe durch einen eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann. Er wird in gleicher Weise geprüft, wie der Messkolben, und ist in Fig. 63 dargestellt.

Die Pipette dient dazu, um durch Ansaugen aus einem Gefässe von einer grösseren Menge Flüssigkeit eine kleinere bestimmte Menge herauszuheben und in ein anderes Gefäss zu bringen; für uns haben

zunächst die Vollpipetten Interesse. Diese dienen zum Ausheben nur einer bestimmten Menge Flüssigkeit, und sind in den Figuren 64 bis 67 abgebildet.

Eine lange Eintauchspitze (Fig. 64 und 65) hat den Zweck, aus Gefässen mit engerem Halse Flüssigkeit aufzusaugen; damit dieselben

Fig. 63.

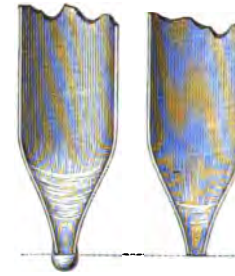
Fig. 64.

Fig. 65.

bei grösserem Inhaltsmaasse nicht zu lang und unbequem ausfallen, erhalten sie in der Mitte ein Gefäss. Oberhalb desselben in dem engen Halse befindet sich die Marke, welche anzeigt, bis wohin die Pipette gefüllt werden muss, um das bestimmte Volumen zu enthalten; auf dem

Gefässe der Pipette ist ihr Inhaltsmaass eingeätzt. Die Pipette wird gefüllt, indem man die untere Spitze in das Gefäss, welches die auszu-

Fig. 66. Fig. 67. Fig. 68. Fig. 69.

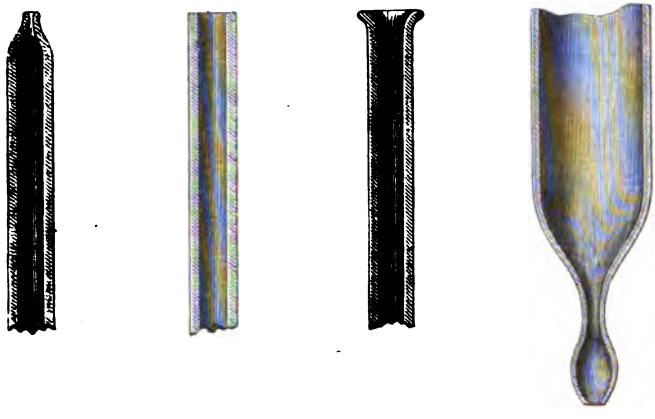


hebende Flüssigkeit enthält, taucht, und am oberen Ende bis über die Marke ansaugt; sodann verschliesst man das obere Ende schnell mit dem Zeigefinger der rechten Hand, welchen man schwach feucht gemacht hat, und lässt, indem man die Pipette vertical hält, durch schwaches Vorwärtsschieben des Zeigefingers die über der Marke befindliche Flüssigkeit ablaufen. Die Flüssigkeit zeigt innerhalb des engen Halses eine concave Oberfläche, eine Folge der Capillarität der schmalen Glasröhre; sobald diese Concavität die Marke tangirt, schliesst man mit dem Zeigefinger wieder vollständig und lässt nun in das vorbereitete Gefäss derart auslaufen, dass man die Tauchspitze an die Wand des Glasgefässes hält, wodurch die Flüssigkeit bis auf eine geringe in der Spitze zurückbleibende Menge, welche nicht ausgeblasen wird, abläuft. Fig. 69 zeigt das geringe Quantum, welches bei derartiger Entleerung in der Tauchspitze zurückbleibt, und giebt diese Methode des Messens mit den Pipetten die übereinstimmendsten Resultate. Die Pipetten sind deswegen auch für diese Art der Entleerung, d. i. auf Abstrich, eingerichtet. Würde man die Tauchspitze nicht an die Gefässwand anlegen, sondern frei auslaufen lassen, so würde zu viel Flüssigkeit darin zurückgehalten werden, wie in Fig. 68 dargestellt ist, und nie die richtige Menge abgemessen werden können.

Es ist gut, wenn die Pipetten am oberen Ende, wo sie mit dem Zeigefinger verschlossen werden, zusammengezogen sind, wie Fig. 70 zeigt, weil man dann weniger Kraft zum Schliessen derselben braucht,

als wenn sie oben weiter sind (Fig. 71 und 72). Die Ausflussspitzen der gereinigten und trockenen Pipetten sollen mit etwas Talg bestrichen werden, wodurch das Ansteigen der Flüssigkeit an der äusseren Wand vermieden und ein reineres Ablaufen erzielt wird.

Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72. Fig. 73.



Die Pipette von Stas (Fig. 67) wird nicht durch Ansaugen, sondern dadurch gefüllt, dass man die untere Spitze derselben mittelst eines Kautschukschlauchs mit einem höher stehenden Gefäss, welches die einzufüllende Flüssigkeit enthält, in Verbindung bringt, worauf nach Oeffnen eines den Kautschukschlauch schliessenden Quetschhahnes die Flüssigkeit in der Pipette aufsteigt, und das allenfalls oben überlaufende in dem Schälchen *a* aufgefangen wird.

Die Messpipetten dienen zum Ansaugen und Ablassen beliebiger Flüssigkeitsmengen, und sind den Büretten deshalb ähnlich; sie sind cylindrische der ganzen Länge nach getheilte Röhren. Sie werden seltener, und gewöhnlich nur solche gebraucht, in welchen sich 2 cbcm einzeln abmessen lassen (bei der Silberprobe auf nassem Wege).

Die Pipetten werden zweckmässig in Papphülsen aufbewahrt, oder sie werden in eigenen Etagèren aufgestellt oder eingehängt.

Man prüft die Pipetten auf ihre Richtigkeit, indem man sie mit Wasser von 16° C. füllt, dann in ein genau tarirtes Gefäss auslaufen lässt, und dieses wägt; wenn nun z. B. eine Pipette von 100 cbcm 99,9 g Wasser auslaufen lässt, ist sie richtig.

Die Büretten dienen zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen, und stehen die folgenden am häufigsten im Gebrauche:

Die Quetschhahn-Bürette, Mohr'sche Bürette, besteht aus einer etwa 50 cm langen und 10 mm im Lichten weiten, möglichst cylindrischen Glasrröhre, deren unteres Ende in eine angeschwellte Spitze ausgeblasen ist (Fig. 73), über welche ein Kautschukröhrchen geschoben und mit Bindfaden festgemacht wird; in das untere Ende der Kaut-

schukröhre wird ein in eine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen gesteckt, welches von dem Kautschukrohr festgehalten wird. Die Kautschukröhre wird durch einen Quetschhahn aus Messing (Fig. 74) oder aus Horn oder Glas (Fig. 75) hergestellt, geschlossen, welcher sich bei dem Zusammendrücken der beiden aus einander gehenden Schenkel öffnet; den

Fig. 74.

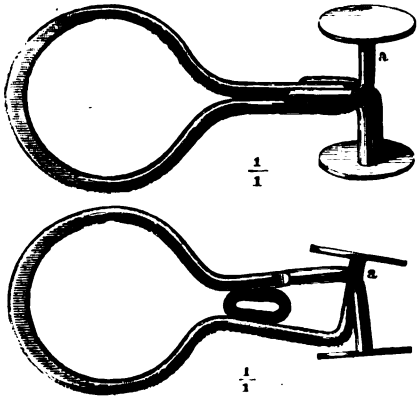


Fig. 75.

Fig. 76.

unteren Theil der zusammengestellten Bürette zeigt Fig. 76. Am einfachsten wird diese Bürette derart in einem Filtrirgestelle befestigt, dass man ein durchbohrtes Stück Kork oder eine ausgeschnittene Korkscheibe so fest aufschiebt, dass die Bürette nicht herausfallen kann, und sie dann in eine etwas weitere Oeffnung in den Arm eines Trichterträgers so ein hängt, dass der Kork auf dem Arme aufliegt und die Bürette selbst schwebt. Mittelst dieser Vorrichtung (Fig. 77) lässt sich die Bürette durch Verschieben des Korkringes auch höher und tiefer stellen; ein

Bürettengestell von eleganterer Form zeigt Fig. 78 (a. f. S.), dessen Einrichtung aus der Zeichnung deutlich zu ersehen ist.

Um die Quetschhahnbürette zu füllen, taucht man die untere Spitze in die Flüssigkeit und saugt, indem man den Quetschhahn öffnet, am oberen Ende so weit, dass die Flüssigkeit bis in das Bürettenrohr reicht. Hierauf schliesst man den Quetschhahn, und giesst die Bürette bis über den Nullpunkt der Theilung voll, wozu man sich, um das Schäumen der Flüssigkeit zu verhüten, eines Trichters bedient, dessen Spitze seitlich abgebogen ist (Fig. 79 a. f. S.), so dass der Flüssigkeitsstrahl an der Wandung der Bürette hinabläuft. Man überzeugt sich dann noch von der verticalen Stellung der Bürette, und lässt sodann die Flüssigkeit bis zum Nullpunkt der Theilung ablaufen; so ist die Bürette zum Gebrauche vorbereitet.

Fig. 77.

Nach Beendigung des Bürettirens, d. i. nach eingetretener Schlussreaction, lässt man noch die Flüssigkeit an den inneren Wandungen der Röhre durch einige Minuten zusammenfliessen, ehe man den Stand derselben wieder abliest; geschlossen wird die Bürette oben durch eine kleinere steinerne Kugel, zu welchem Zwecke die Büretten den oberen inneren Rand schräg abgeschliffen haben und dort ein wenig eingefettet sind (Fig. 80).

Die Quetschhahnbürette ist sehr bequem, sie ist jedoch nicht anwendbar für Flüssigkeiten, welche, wie z. B. das Kaliumpermanganat, eine Berührung mit organischen Körpern, hier mit Kautschuk, ohne erfolgende Zersetzung nicht vertragen; man hat deshalb für solche

Flüssigkeiten Hahnbüretten angefertigt, welche jedoch theuer und zerbrechlich sind. Bei dem Arbeiten mit den Quetschhahnbüretten stellt

Fig. 78.

Fig. 79.

Fig. 80.

man das Gefäss mit der zu untersuchenden Flüssigkeit unter die Ausflussspitze der Bürette, und während man mit der linken Hand den Quetschhahn vorsichtig zusammendrückt, damit nicht zu viel auf einmal aus der Bürette ausfliesse, mischt man mit der rechten Hand mit einem Glasstab die Lösung in dem untergestellten Gefäss, oder wenn dieses gross genug ist, schwenkt man darin vorsichtig um, was so lange fortgesetzt wird, bis die Endreaction eintritt. Die bei dem Titriren zu beobachtenden Vorsichten werden bei jedem speciellen Falle angegeben werden.

Die Kleinert'sche Bürette[1]) (Fig. 81) ist der Mohr'schen Bürette ähnlich; sie adoptirt das gleiche Bürettenrohr, nur ist die Spitze desselben mehr ausgezogen, so dass sehr kleine Tropfen ausfliessen können, und die Anschwellung der Spitze ist in ihrem ganzen Umfang matt geschliffen und ganz schwach conisch oder cylindrisch geformt, so dass sie durch das genau aufgeschliffene Käppchen *b* luftdicht verschlossen werden kann.

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 1878, Bd. 17, S. 183.

Am oberen Ende *c* ist das Bürettenrohr *a* verengt und der verengte Theil umgebogen; ein Kautschukschlauch *d* verbindet diesen Theil mit

Fig. 81.

einem Glasrohr *e*, das oben ausgeweitet, bei *f* mit einem Glashahn versehen ist, und an dessen unteres Ende ebenfalls ein Kautschukschlauch *g* angeschoben wird. Der ausgeweitete Theil *h* des Rohres *c* wird mit einem Kohlensäure absorbirenden Salz gefüllt und mit einem Pfropf verschlossen, in dessen Durchbohrung ein Glasröhrchen gesteckt ist, über welches das untere Ende des Kautschukschlauchs *d* geschoben wird. Der Wirbel des Hahnes ist der Länge nach von einem Metallstift durchzogen, der nach abwärts in einen etwas stärkeren Griff *k* von 6 bis 8 cm

Länge fortsetzt; dieser Hahn ersetzt den Quetschhahn der Mohr'schen Bürette, und hierdurch wird die Kleinert'sche Bürette auch für Aufnahme solcher Flüssigkeiten geeignet, welche eine Berührung mit Kautschuk ohne Zersetzung zu erleiden nicht vertragen.

Das Bürettenrohr und das seitlich davon befindliche Glasrohr mit dem Glashahn werden durch an einem Ständer verschiebbare Arme getragen; der Kautschukschlauch *d* soll hinlänglich lang sein, damit derselbe bei einem Höherstellen der Bürette ausreicht.

Soll die Bürette gefüllt werden, so nimmt man das Glaskäppchen *b* fort, bringt ein Becherglas mit der Reactivflüssigkeit unter die Bürette so, dass die Spitze derselben in die Flüssigkeit eintaucht, öffnet den Hahn *f*, und saugt durch den Kautschukschlauch *g* die Bürette beliebig voll; dann schliesst man den Hahn, reinigt die Spitze mit Fliesspapier, bringt die zu untersuchende Lösung in einem Becherglase oder Kolben unter die Bürette, und stellt den Hahn so, dass einzelne Tropfen in beliebig langen Zwischenräumen ausfliessen. Nach eingetretener Reaction schliesst man den Hahn und schiebt das Käppchen wieder über die Spitze.

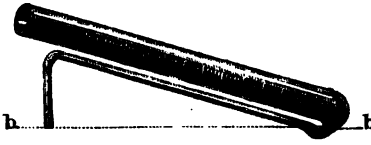
Fig. 82.

Die Bürette von Gay-Lussac ist in Figur 82 abgebildet; sie ist eine ebenfalls cylindrische etwa 30 cm lange Glasröhre von 12 bis 15 mm lichter Weite, der ganzen Länge nach getheilt, und am Boden mit einer dünnen Ausgussröhre vereinigt; je näher dieses Ausgussrohr an der graduirten Röhre liegt, um so besser ist es, denn der Apparat wird weniger leicht zerbrechlich, und man thut gut, das Ausgussrohr durch Umbinden mit einem feinen Platindraht auch an seinem oberen Ende in festere Verbindung mit der graduirten Röhre zu bringen. Auch ist zu empfehlen, diese Bürette oben mit einem Korkpfropf zu schliessen, in welchen ein einmal abgebogenes, dünnes Glasröhrchen gesteckt ist, indem so ein Verschütten bei zu starkem Neigen der Bürette nicht möglich wird, obwohl in einem solchen Fall die Probe verdorben ist und wiederholt werden muss; es bleibt nämlich dann ein kleiner Theil der in der Bürette enthaltenen Reactivflüssigkeit an dem Korke und in dem Glasröhrchen haften, welcher sich der Messung entzieht, wodurch die Ablesungen unrichtig ausfallen.

Das umgebogene Ende der Ausgussröhre sei nicht zu kurz, weil man sonst die ganze Röhre zu stark neigen muss, um den Inhalt der-

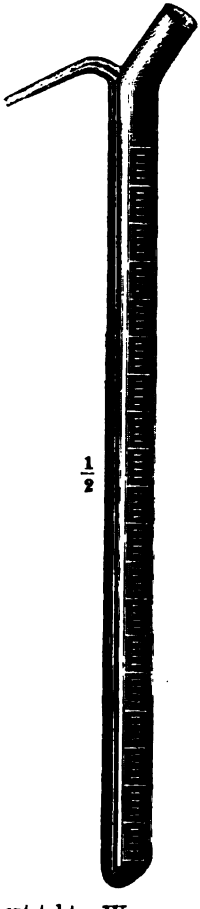
Fig. 83.

Fig. 84.



selben zu entleeren; es ist die Länge des seitlich abgebogenen Theils des Giessrohrs wesentlich für die Erleichterung der Arbeit mit dieser Bürette, denn je länger derselbe ist, um so weniger muss man die Röhre bei dem Ausgiessen neigen, und um so leichter kann sie ohne Gefahr eines Vergiessens ausgeleert werden. Fig. 83 und 84 versinnlichen diesen Umstand, und man ersieht daraus, dass die Bürette Fig. 84 ungleich schwächer geneigt ist, um sie gleich stark zu entleeren, als die in Fig. 83. Auch sei die Ausgussspitze nicht verengt gegen das Ende und habe eine geringe Neigung nach der calibrirten Röhre zu, wodurch bei Unterbrechung des Titrirens die darin enthaltene Flüssigkeit leichter abläuft, die Oeffnung nicht durch einzelne Tropfen verstopft wird und das Weitertitriren ohne Anstand erfolgen kann.

Fig. 85.



Damit diese Büretten einen festen Stand haben, werden sie in einen Fuss von hartem Holze eingesetzt, in welchem eine dem unteren Ende der Bürette entsprechende Höhlung ausgestemmt ist.

Die Bürette von Geissler (Fig. 85) hat das Giessrohr innen, und ist weniger zerbrechlich, wie die Gay-Lussac'sche Bürette; das Giessrohr ist darin angeschmolzen, die Füllung und Handhabung dieser Bürette ist mit weniger Umständen und Vorsichten verbunden, und diese Vorzüge machen die Geissler'sche Bürette zu einem sehr bequemen und sicheren Apparat.

Die Gay-Lussac'schen und Geissler'schen Büretten werden am bequemsten aus einer Spritzflasche unter Beobachtung der Vorsicht gefüllt, dass der Strahl der Flüssigkeit an der Innenfläche des Messrohrs hinabfliesst, und kein Schäumen hierbei entsteht. Wenn man mit diesen Büretten arbeitet, so hält man dieselben in der rechten Hand derart, dass der Fuss der Bürette sich bei dem

Neigen an den Handballen stützt, während man in der linken Hand den Kolben mit der zu titrirenden Flüssigkeit hält. Den Kolben hält man am Halse derart, dass man denselben ohne zu schütteln leicht in einem Horizontalkreise schwenken kann, wobei sich die Lösungen ohne alles Verspritzen gut mischen lassen.

Bezüglich des Ablesens der Büretten ist zu bemerken, dass farblose Flüssigkeiten die oberste Schicht in verschiedener Beleuchtung auf verschiedene Art erscheinen lassen; sieht man nämlich eine solche z. B. mit Wasser gefüllte Röhre an und hält sie gegen eine helle Wand, so erscheint die oberste Schicht, wie in Fig. 87 dargestellt ist, und hält

Fig. 86.

Fig. 87.

Fig. 88.

man ein Blatt weisses Papier dahinter, zeigt sie das Bild Fig. 88. Man kann nun nach Angabe Mohr's am schärfsten ablesen, wenn man ein mit einem Stück schwarzen Papiers beklebtes Stück weissen Papiers hinter die Bürette mit dem schwarzen Rande 2 bis 3 mm von der Oberfläche entfernt hält, wodurch die oberste Schicht auf dem weissen Hintergrunde rein schwarz erscheint, wie Fig. 86 zeigt; man liest dann immer am unteren Rande der schwarzen Zone ab. Dieses gilt aber nur von farblosen oder hellen Flüssigkeiten; bei dunkel gefärbten Lösungen, z. B. Chamäleon, wird am oberen Rande der Flüssigkeit abgelesen, weil er sich dunkel genug vom Hintergrunde abhebt. Um allen möglichen Fehlern bei dem Ablesen zu begegnen, bedient man sich eines von Erdmann angegebenen Schwimmers [1]).

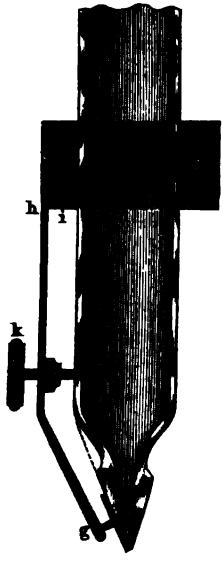
Man prüft die Büretten indem man sie mit Wasser von 16° C. Temperatur füllt, und aus denselben dann in ein genau tarirtes Gefäss

[1]) Erdmann's Journal, Bd. 71, S. 194.

ablaufen lässt, die ausgelaufene Menge abliest und das tarirte Gefäss wägt, welchen Versuch man mehrmal wiederholt. 10 cbcm müssen 9,99 *g* wiegen, wobei jedoch bei den wiederholten Wägungen Differenzen von 0,01 *g* tolerirt werden.

Die Ventilbürette von König [1]) (Fig. 89) besteht aus einer längeren Glasröhre, deren Spitze etwas stärker im Glase gehalten und unter einem sehr spitzen Winkel abgeschliffen ist, derart, dass die Spitze der Glasröhre nicht mehr als 1 bis 2 mm unter den tiefsten Punkt der Ausflussöffnung zu liegen kommt; an diese schliesst sich eine Ventilklappe an, die bei *g* an der Feder *h* befestigt ist, welche letztere an dem Ringe *i* festgemacht, und mit diesem auf die Bürette aufgeschoben ist. Durch die Klemmschraube *k* wird das Ventil von seinem Sitze entfernt; das Ventil ist von starkem Platinblech oder dieses mit einem aufgelegten Kautschukplättchen bedeckt, welches mit dicker Kautschuklösung auf dem Platinblech befestigt wird. Wenn die Klemmschraube die Bürette nicht mehr berührt, wird das Ventil durch die Feder an die Bürette gedrückt und dieselbe ist geschlossen.

Fig. 89.



Die Ventilbürette von Reischauer [2]) ist in Fig. 90 (a. f. S.) abgebildet. Die parallel zur Stativsäule verstellbare Messingstange *d* hat am oberen Ende eine Führungsplatte *f* für das Bürettenrohr *e*, welches unten durch einen doppelt conischen, eingeschliffenen Stöpsel *h* verschlossen wird; auf das obere Ende des Bürettenrohres wird eine Hülse *g* aufgeschoben und so daran festgeklemmt, dass das Bürettenrohr durch den Stopfen *h* unten dicht geschlossen ist, bei dem Drehen aber das ganze Bürettenrohr gehoben wird. Damit diese Bewegung ruhig und sicher vorgenommen werden könne, ist die Hülse an ihrer Unterseite nach einem Schraubengange zugerichtet, und ruht auf dem in der Führungsplatte *f* eingelassenen Stift *i*. Dreht man nun das Bürettenrohr von links nach rechts, so wird dasselbe von der Hülse über den Stift *i* allmälig gehoben, bei dem Zu-

[1]) Dingler's Journal, Bd. 317, S. 134. Zeitschrift für analytische Chemie. Bd. 15, S. 311.

[2]) Dingler's Journal, Bd. 215, S. 243. Zeitschrift für analytische Chemie. Bd. 14, S. 182.

rückdrehen aber wieder gesenkt, und je nach dem Grade der Drehung wird der Ausfluss über *h* mehr oder weniger geöffnet.

Fig. 90.

Es ist nun auch von Wichtigkeit, dass die Messgefässe unter einander übereinstimmen, weil sie sonst unbrauchbar sind; gewiss werden dieselben an und für sich keine absolute Genauigkeit zeigen, aber sie sind ohne Anstand verwendbar, wenn sie relativ richtig sind, d. h. unter einander übereinstimmen. Wenn nun z. B. ein Halbliterkolben bei der Prüfung als nur 499 cbcm haltend sich erwies, so muss die zugehörige Pipette von 50 cbcm Inhalt nur 49,9 cbcm aufnehmen; denn:

$500 : 499 = 50 : x$, woraus $x = 49{,}9$

und der Einliterkolben darf nur 998 g Wasser enthalten, weil

$500 : 499 = 1000 : y$, woraus $y = 998$.

In diesem Verhältnisse müssen alle Messgefässe unter einander stehen, und ist diese Prüfung jedenfalls vorzunehmen, bevor man die Messgefässe in Gebrauch nimmt; ausserdem ist zu empfehlen, um jeden aus der Theilung der Büretten etwa entstehenden Fehler zu vermeiden, den Titer eines Reactivs stets mit derselben Bürette zu bestimmen, mit welcher man später die eigentliche Titrirung der zu untersuchenden Substanz durchführt.

Die übrigen Gefässe und Utensilien für die Arbeiten auf nassem Wege sind Geräthschaften des Chemikers, welche hier nicht näher zu erörtern sind, wie Bechergläser, diverse Kolben, Porcellan- und Platintiegel, Porcellanschalen, Uhrgläser und Glasplatten, Thermometer, Spritzflaschen, Filtrirtrichter, Weingeistlampen, Glasstäbe etc. Einige für bestimmte Zwecke dienende Apparate sollen jedoch in dem Folgenden noch angeführt werden.

B. Apparate für die Elektrolyse.

Da in neuerer Zeit die Elektrolyse bei Untersuchungen auf nassem Wege häufiger Anwendung findet, so muss hier einer kurzen Besprechung der hierbei zur Verwendung gelangenden galvanischen Elemente Raum gegönnt werden.

Der Nachweis, dass chemisch zusammengesetzte Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom einer Batterie in ihre Bestandtheile (nähere oder entferntere) zerlegt werden, wurde zuerst von Wollaston[1]) gegeben, und Becquerel war der Erste, welcher die technische Anwendung der chemischen Kraft des Volta'schen Stromes für das Probiren der Erze und selbst für das Ausbringen der Metalle aus denselben in Vorschlag brachte, obwohl das Letztere vorläufig über die ersten Versuchsstadien nicht hinausgekommen ist.

Die chemische Wirkung des elektrischen Stromes äussert sich dadurch, dass, wenn man durch chemisch zusammengesetzte Körper, die sich in flüssigem Zustande befinden, einen elektrischen Strom leitet, eine Zerlegung des Körpers stattfindet, indem der eine Bestandtheil an der Eintrittsstelle, der Anode (positiver Pol), der andere an der Austrittsstelle, der Kathode (negativer Pol), des elektrischen Stromes abgeschieden wird. Diese Zerlegung chemisch zusammengesetzter, in flüssigem Zustande befindlicher Körper durch den elektrischen Strom nennen wir die Elektrolyse, und die Producte dieser Zersetzung nennen wir Ionen (Anion, Kation).

Da es sich bei unseren Untersuchungen darum handelt, die Metalle in möglichst reinstem Zustande abzuscheiden, so muss man als Elektroden Körper wählen, welche zu der chemischen Verbindung, die zersetzt werden soll, keine Verwandtschaft besitzen, und unter diesen dient für unsere Zwecke das Platin, an welchem sich der aufzusuchende Körper in metallischer Form niederschlägt.

Die Menge der in der Zeiteinheit zersetzten Substanz ist nach Buff[2]) nur von der Stärke des Stromes, nicht von der Concentration der Lösung abhängig, und wenn mehrere Flüssigkeiten, welche verschiedene Körper gelöst enthalten, mit einander gemischt, der Elektrolyse ausgesetzt werden, so scheiden sich bei nicht zu grosser Stromstärke nur die Bestandtheile des einen Elektrolyten, und nur bei sehr grosser Stromdichtigkeit scheiden sich die Bestandtheile der verschiedenen Electrolyten aus; so z. B. ist die Reihenfolge, in welcher mehrere Metalle, die zugleich gelöst sind, durch den Strom niedergeschlagen werden, im Allgemeinen dieselbe, in welcher sich die Metalle selbst fällen, derart, dass in der

---

[1]) Gilbert's Annalen, Bd. 9.
[2]) Liebig's Annalen, Bd. 85.

folgenden Reihe das voranstehende stets durch das nachfolgende präcipitirt wird:

Au, Ag, Bi, Cu, Sn, Pb, Cd, Zn [1]);

worauf jedoch der electronegative Bestandtheil, welcher die Metalle gelöst enthält, wesentlichen Einfluss nimmt. So z. B. wird, wenn Kupfer und Zink in schwefelsaurer Lösung sich befinden, zuerst jenes, dann dieses ausgefällt, während dieselben Metalle aus einer Lösung in Cyankali zusammen als Messing gefällt werden; nach Hittorf [2]) und Buff [3]) ist jedoch diese Erscheinung nur als secundäre Action anzusehen.

Die Reihenfolge der Metalle nach ihrer elektromotorischen Wirksamkeit ist nach:

Volta	Davy (mit Säure)	Poggendorff
+ Zink	+ Kalium	+ Zink
Eisen	Baritium	Cadmium
Zinn	Zink	Mangan
Blei	Cadmium	Blei
Antimon	Zinn	Zinn
Arsen	Eisen	Eisen
Wismut	Wismut	Uran
Kupfer	Antimon	Kupfer
Quecksilber	Blei	Kobalt
Silber	Kupfer	Wismut
Gold	Silber	Antimon
Platin —	Palladium	Arsen
	Tellur	Chrom
	Gold	Silber
	Platin	Nickel
	Iridium	Quecksilber
	Rhodium —	Tellur
		Gold
		Platin —

Die bei den Elektrolysen verwendeten galvanischen Elemente sind zumeist modificirte Daniell'sche Ketten.

Das Element von Meidinger [4]) besteht aus einem, unten bei *b* etwas verengten Glasgefäss *A* (Fig. 91), auf dessen Boden ein oben offenes Glasgefäss *d* aufgekittet ist, worin ein Ring von Kupfer *e* steht, von dem aus ein innerhalb des Gefässes mit Guttapercha umhüllter Draht *g* durch den Deckel des Gefässes bis *f* hinaufreicht; auf den durch die Verengerung des Glases gebildeten Rand ist ein Ring von Zink *Z* aufgestellt, von welchem ein Draht *k* aus dem Gefässe herausragt. Der Deckel *c*

---

[1]) Magnus, Elektrolyt. Untersuchungen, §. 24. — [2]) Poggendorff's Annal. Bd. 103, S. 48. — [3]) Liebig's Annal., Bd. 105. — [4]) Poggendorff's Annal. Bd. 108, S. 602.

des Glases ist auch in der Mitte durchbohrt, und durch diese Bohrung eine bis etwa in die Mitte des Kupferrings reichende Glasröhre *h* eingesetzt, welche unten eine kleine Oeffnung hat und mit Krystallen von Kupfervitriol gefüllt wird, während man das ganze Gefäss mit einer Lösung von Bittersalz füllt. Der Kupfervitriol löst sich in dieser Flüssigkeit und sinkt dessen Lösung bei genügender Concentration, wodurch sie specifisch schwerer wird als die Bittersalzlösung, auf den Boden des Gefässes, wo sie den Kupferring umspült. Ist das Rohr *h* mit hinreichendem Vorrath von Kupfervitriol gefüllt, so bleibt das Element, weil die Kupferlösung nur sehr langsam in der Bittersalzlösung diffundirt, sehr lange constant.

Eine von Krüger in Anwendung gebrachte Modification dieses Elementes wird von Lukow für die elektrolytische Ausfällung des

Fig. 91.

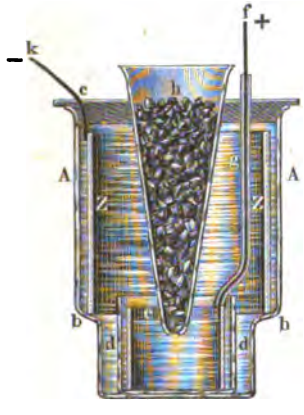


Fig. 92.

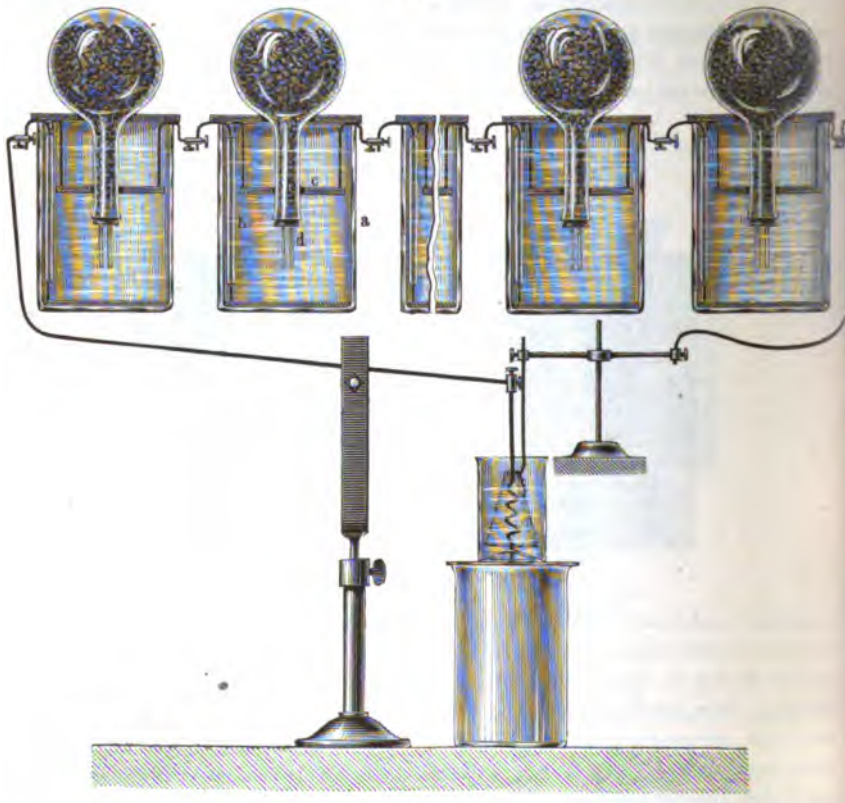
Kupfers empfohlen [1]). Dasselbe besteht aus einem 15 cm hohen und 10 cm breiten Cylinderglas (Fig. 92), in welchem ein 50 mm weiter Cylinder von vernietetem Kupferblech oder besser von verlöthetem Bleiblech steht, welcher oben am Rande etwas erweitert, unten aber an vier Stellen symmetrisch ausgeschnitten ist; die so gebildeten Cylinderlappen sind so weit von dem Cylinder *a* abgebogen, dass sie genau in den Bodenrand des Glases passen. Um diesen Bleicylinder wird ein an drei umgebogenen Kupferdrähten befestigter, 85 mm weiter und 70 mm hoher Cylinder von Zinkblech *b* so tief eingehängt, dass sein unterer Rand etwa 75 mm vom Boden des Glases absteht und eigentlich in der oberen Hälfte des Glases hängt. An beiden Cylindern sind Kupferdrähte angelöthet, welche die Pole der einzelnen Elemente bilden. Das Glas erhält bis auf $^3/_4$ seiner Höhe Regenwasser, darin werden 85 bis 90 g Magnesiumsulfat gelöst, und dann der Bleicylinder, hierauf der Zink-

[1]) Fresenius, Zeitschrift etc., Bd. 8, S. 31.

cylinder eingesetzt, 4 bis 6 Elemente sodann unter einander verbunden, und wenn der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden soll, wirft man eine Handvoll Kupfersulfatkrystalle in die Bleicylinder; wenn die Kupferlösung bis an den Rand der Ausschnitte des Bleicylinders gestiegen ist, schliesst man die Kette.

Wenn der galvanische Strom, welcher anfangs in dem Maasse, als Zinkvitriol in Lösung geht, zunimmt, wieder abzunehmen beginnt, wirft

Fig. 93.



man wieder eine Portion Kupfersulfatkrystalle ein, was so oft wiederholt wird, bis die Lösung sich so sehr mit Zinkvitriol gesättigt hat, dass derselbe auskrystallisirt und sich an die Krystalle des Kupfervitriols ansetzt; die Stromstärke wird hierbei so gering, dass eine neue Füllung der Elemente nöthig wird, doch hält der galvanische Strom ununterbrochen im Durchschnitte $2^1/_2$ bis 3 Monate an. Man kann aber durch Abziehen des halben Volumens der concentrirten Salzlösung aus den Gläsern mittelst eines Hebers und Ersetzen derselben durch ein gleiches Volumen

Regenwasser die Wirksamkeit der Batterie auf weitere 2 bis 3 Monate verlängern.

Das Meidinger'sche von Pinkus[1]) modificirte Element besteht aus einem 28 cm hohen und 18 cm weiten Glascylinder *a* (Fig. 93), auf dessen Boden sich eine 1 mm starke Kupferscheibe von einem der lichten Weite des Glascylinders entsprechenden Durchmesser befindet, die mit einem angelötheten kupfernen, zum Schutze vor Berührung mit der Zinkplatte mit einer Glasröhre umgebenen Leitungsdraht *b* versehen ist. Etwa in der Hälfte des Cylinders hängt an drei eingegossenen Kupferdrähten eine etwa 2 cm starke, in der Mitte auf 4 cm Weite durchbohrte Zinkscheibe *c*, deren Durchmesser etwas kleiner als der des Glases ist; einer der Aufhängedrähte dient zugleich als Poldraht. Der Glascylinder wird mit Regenwasser fast vollgefüllt, darin 350 g Bittersalz gelöst, die Kupferscheibe dann eingelegt, die Zinkscheibe eingehängt, und die Elemente in Verbindung gesetzt; das Glas wird dann mit einer in der Mitte mit einer Oeffnung versehenen Holzscheibe bedeckt, und darauf eine mit Kupfervitriolkrystallen und Wasser gefüllte Glaskugel gestürzt, deren Hals durch die Oeffnung der Zinkscheibe geht und durch einen Pfropfen verschlossen wird, in welchen zwei Glasröhren von etwa 4 mm Weite eingepasst sind (*d*), aus deren einer die concentrirte Kupfervitriollösung herausfliesst, während durch die andere die specifisch leichtere Zinkvitriollösung aufsteigt. Dieselben reichen bis auf 7 cm Entfernung von der Kupferscheibe herab; anfänglich fliesst die Kupferlösung ziemlich rasch ab, später, wenn sie die Röhren erreicht hat, aber nur so viel davon, als der galvanische Strom Vitriollösung zersetzt.

Eine ständig in Thätigkeit bleibende Batterie bedarf durch 6 bis 8 Wochen keiner Speisung; die Stromstärke nimmt anfangs zu, später wieder langsam ab, worauf die Elemente gereinigt und wieder frisch gefüllt werden. Die Kupferscheiben sollen von den Zinkscheiben nicht zu weit abstehen, da die Stromstärke sonst zu schwach ist; eine Entfernung von 75 mm ist passend. Ebenso muss eine mittlere Temperatur (im Winter) in dem Untersuchungslocale erhalten werden, da sonst die Stromstärke ebenfalls erheblich abnimmt.

C. Apparate für die organische Elementaranalyse.

Häufig ist es Aufgabe des Metallurgen, Brennmaterialien auf ihre Bestandtheile, sowie auch Eisensorten, seltener andere Metalle, auf ihren Gehalt an Kohlenstoff zu untersuchen; der letzteren Bestimmung muss eine Behandlung des Probematerials auf nassem Wege vorangehen, weshalb diese Apparate hier angeschlossen werden, obwohl die eigentliche Bestimmung auf trockenem Wege vorgenommen wird.

---

[1]) Fresenius, Zeitschrift etc., Bd. 11, S. 4.

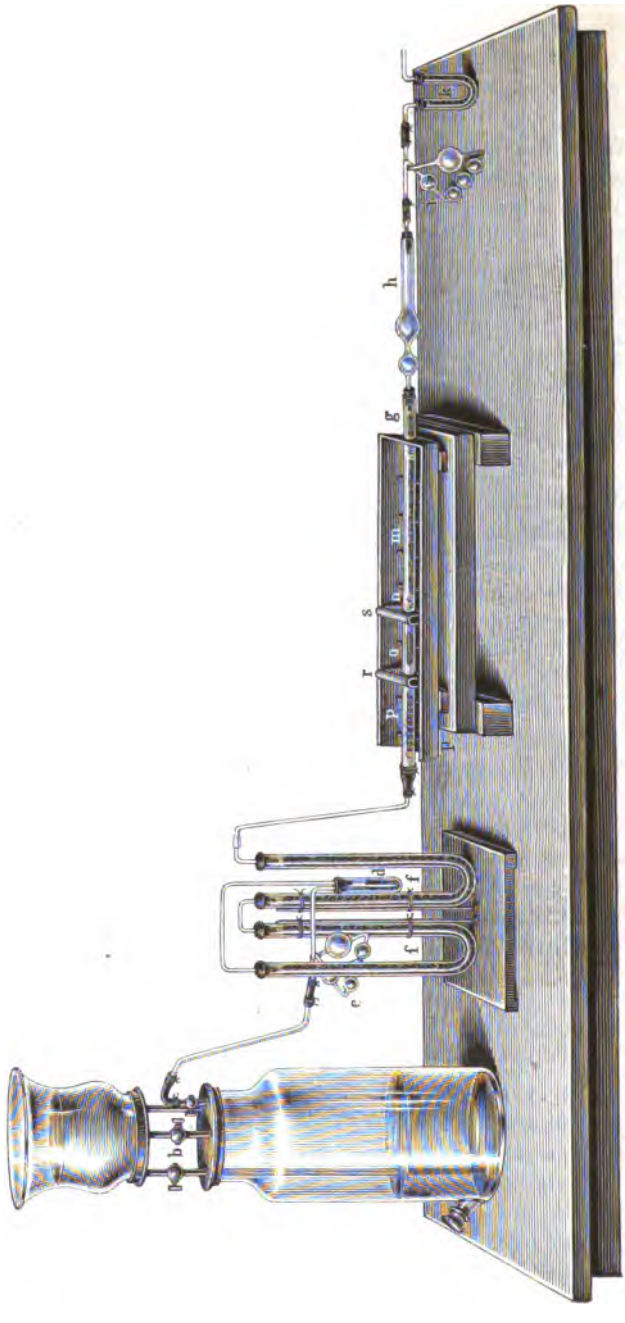


Fig. 94.

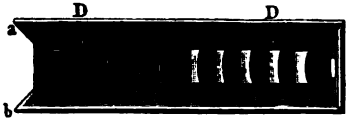
Zu diesen hier genannten Bestimmungen eignet sich schon am besten die Methode der Verbrennung im Schiffchen unter Zuführung eines Sauerstoffstromes; Gasöfen hierbei anzuwenden ist allerdings am bequemsten und die Arbeit damit sehr reinlich, da aber das Gas nicht überall zur Verfügung steht, die Anwendung von Weingeist aber gefährlich, Holzkohle dagegen überall leicht zu beschaffen ist, so soll hier jener Apparat beschrieben werden, in welchem die Verbrennung bei Anwendung von Holzkohle als Heizmaterial geschieht. Ueber die zu solchen Untersuchungen dienenden Gasöfen findet man Unterricht in „C. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativ-chemischen Analyse, 2. Bd. 1. Lief., S. 16, Braunschweig 1877," wo auch die einschlägige Literatur angegeben ist.

Der Apparat (Fig. 94) ist aus folgenden Bestandtheilen zusammengesetzt.

a) Die Verbrennungsröhre. Diese ist ein gerades an beiden Enden offenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von 80 cm Länge, in welches bei *g* ein durch Glühen oxydirtes zusammengerolltes Stück Kupferdrahtnetz und dahinter ein Asbestpfropfen eingeschoben wird, bei *m* wird eine etwa 30 cm starke Lage gekörnten Kupferoxyds dahinter gebracht und hier durch einen kürzeren, gleichen Stopfen *n* von gerolltem, oxydirtem Kupferdrahtnetz zusammengehalten; bei *p* wird eine an einem Draht befestigte metallische Kupferdrahtspirale eingeschoben, und zwischen beide Spiralen bei *o* setzt man nach der gehörigen Austrocknung der Röhre das die gewogene Probe enthaltende Platin- oder Porcellanschiffchen ein.

b) Das Rohr wird in einen Liebig'schen Verbrennungsofen (Fig. 95) eingelegt, welcher von Eisenblech gefertigt ist und dazu dient, das Verbrennungsrohr mittelst glühender Kohlen zu erhitzen; er ist 50 bis 60 cm lang, 7 bis 8 cm tief und unten etwa 6 bis 7 cm breit, von einer Seite mit einer Wand geschlossen, in welcher sich eine Oeffnung zum Durchstecken des Glasrohrs befindet, auf der anderen Seite *ab* aber offen und oben etwa 12 cm weit. Der Boden des Oefchens ist durch schmale Ausschnitte rostartig hergestellt, und zwischen den Ausschnitten sind vertical gestellte Bleche *D* angenietet, welche alle in der Mitte oben einen halbkreisförmigen Ausschnitt haben, wodurch eine Rinne entsteht, welche mit der Oeffnung in der schmalen Wand des Verbrennungsofens genau zusammenfällt; zu dem Verbrennungsofen gehören noch zwei Schirme (*r* und *s* in Fig. 94), welche in der Mitte ebenfalls so weit ausgeschnitten sind, dass sie leicht über die Verbrennungsröhre zwischen den Längswänden des Ofens eingesetzt werden können. Der Ofen wird auf zwei Ziegel gestellt, und der Rückziegel mit einem Holzbrettchen so unter-

Fig. 95.



legt, dass der Ofen und hiermit auch das eingesetzte Verbrennungsrohr nach vorn zu eine etwas abfallende Lage erhalten.

c) Der Kaliapparat von Liebig (Fig. 96), welcher mit einer klaren Lösung reinen, von Kaliumcarbonat freien Aetzkali derart gefüllt wird, dass man das an der grösseren Kugel *m* befindliche (nie das andere) Röhrenende in ein mit Kalilauge gefülltes Gefäss taucht, und am anderen Ende mittelst eines angesetzten Kautschukschlauchs durch Saugen die drei beisammen stehenden Kugeln *b c d* zu etwa $^4/_5$ vollfüllt. Die Röhrenenden werden dann mittelst gedrehter Papierstreifen gut abgetrocknet, und dieser Apparat stets in der Weise mit den anderen Bestandtheilen

Fig. 96.

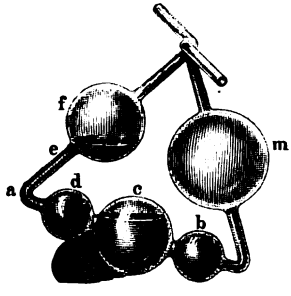


Fig. 97.

Fig. 98.

verbunden, dass das Gas immer zuerst die grössere Kugel passirt, bevor es in die übrigen eintritt. Der Apparat soll so gestellt werden, wie dies Fig. 96 zeigt, weshalb man denselben auf einer Seite unterlegt, wodurch derselbe auch sicherer steht. Die Kalilauge soll ein specifisches Gewicht von 1,27 besitzen, kann aber, wenn sie keine Thonerde und Kieselerde enthält, auch concentrirter genommen werden (Fresenius).

Der von Geissler angegebene Kaliapparat (Fig. 97) steht selbst sicher auf den drei Kugeln und wird in ganz gleicher Weise gefüllt, wie der Liebig'sche; er hat noch den Vortheil, dass das Gas die Kalilauge dreimal passiren muss, bedarf aber, weil die Lauge in den einzelnen Kugeln nicht communicirt, und sich leicht Kaliumbicarbonat bildet, das die Röhren verstopft, eines öfteren Frischfüllens, als der Liebig'sche Apparat (Löwe).

d) Chlorcalciumröhren, gewöhnlich U-förmig gebogene Glasröhren, welche man derart füllt, dass man zuerst mit grobem Pulver untermischte kleinere Stückchen, dann kleinere Stückchen ohne Pulver, endlich gröbere Stücke hineinbringt, in beide Schenkel oben Baumwollpfropfen lose aufsetzt, und die Schenkel an beiden Enden mit gut passenden Korken verschliesst, in welche einmal rechtwinklig abgebogene Glasröhrchen eingesetzt werden. Die Korke werden am Glasrand abgeschnitten und mit Siegellak oder weichem Wachs aussen gedichtet. Die Chlorcalciumröhren haben aber auch noch andere Formen, von welchen an einer Stelle zu einer Kugel ausgeblasene Röhren sehr häufig verwendet werden.

e) Der Gasometer. Derselbe ist aus lackirtem Blech (Fig. 98) oder aus Glas gefertigt, und hat in letzterem Falle Metallarmatur. Er besteht aus zwei Gefässen, wovon das untere *B* ein unten und oben geschlossener Cylinder ist, der bei *d* einen mit einem Schraubendeckel zu verschliessenden Ansatz hat, durch welchen derselbe mit dem Gasentwickelungsapparat in Verbindung gebracht und mit Sauerstoff gefüllt wird. Das obere Gefäss *A* ist oben offen, und ruht sein Boden auf vier Füssen, von welchen zwei, *a* und *b*, Röhren, die anderen, *cc*, jedoch massiv sind, und dieses Gefäss mit unterstützen. Das Rohr *a* ist oben und unten offen, es mündet in dem Boden des oberen Gefässes aus und reicht bis nahe auf den Boden des unteren Gefässes, des Gasbehälters; das andere Rohr *b* ist ebenfalls oben und unten offen und mündet genau in dem Deckel von *B* aus, welcher oben etwas gewölbt ist, um die letzten Antheile von Luft durch Wasser auszutreiben. In diesem Rohre befindet sich ein Hahn, mittelst dessen man den Gasbehälter öffnet oder sperrt, und an den Gasbehälter ist unter einem rechten Winkel das Gasaustrittsrohr *e* angesetzt. An dem Rohre *a* ist auch ein Hahn angebracht, mittelst dessen man das Wasser aus dem oberen in das untere Gefäss eintreten lässt, und in dieser Weise das Sauerstoffgas aus dem Gasbehälter verdrängt.

Bei dem Füllen des Apparates verfährt man folgends: Man öffnet alle Hähne, füllt das obere Gefäss mit reinem Wasser, und lässt nun bei geschlossenem Schraubendeckel *d* den Gasbehälter sich mit Wasser füllen, wozu man nach Bedarf in den Wasserbehälter *A* Wasser nachträgt, bis dasselbe bei *e* abzulaufen beginnt. Ist der Gasbehälter mit Wasser gefüllt, so sperrt man alle Hähne, setzt den Gasometer in ein Wasserschaff und schraubt den Deckel von *d* ab, wo bei völlig dichtem Verschluss aller Hähne kein Wasser ausfliessen darf; in den nun offenen Ansatz führt man einen an das Gaszuleitungsrohr angesetzten Kautschukschlauch so weit ein, dass er in das Innere des Gasbehälters reicht, und bringt nun den Gasometer mit dem indessen vorbereiteten Gasentwickelungsapparat in Verbindung. Wenn das Wasser in Folge des Gaseintrittes nach und nach aus dem Gasbehälter bis nahe an *d* verdrängt wurde, nimmt man das Gaszuleitungsrohr fort, schraubt

den Deckel von *d* unter dem Wasserspiegel wieder auf, und hat nun den Gasometer für den Versuch vorbereitet. Man hebt ihn dann aus dem Wasserschaff, trocknet ihn aussen ab, und bringt ihn mittelst eines bei *e* angesetzten Kautschukrohres mit den übrigen Apparaten in Verbindung.

Um in den aus Blech hergestellten Gasometern den Grad der Füllung beobachten zu können, ist an demselben aussen ein in den Ansätzen *g* eingekittetes oder luftdicht aufgeschraubtes Wasserstandsglas *f* angebracht.

Der Gasometer wird am besten mit aus Kaliumchlorat erzeugtem Sauerstoffgas gefüllt; 100 *g* desselben geben 27 Liter Sauerstoffgas.

Das Löthrohr.

Das Löthrohr ist eines der wichtigsten Hilfsmittel, um auf trockenem Wege die Metalle durch die Reactionen, welche sie auf Kohle oder in Verbindung mit Salzen als Gläser hervorrufen, zu erkennen, doch eignet sich dasselbe vorzüglich nur für qualitative Untersuchungen, obwohl es in manchen Fällen auch zu quantitativen Bestimmungen angewendet werden kann.

Das Löthrohr in seiner gegenwärtig gebräuchlichsten Gestalt wurde schon von Gahn angegeben. Dasselbe besteht aus einem etwa 20 cm langen Rohr *a b* (Fig. 99), an dessen weiteres Ende ein Mundstück aus Horn angesetzt wird; an das schmälere Ende wird ein cylinderförmiges, etwa 10 mm weites und 20 mm langes Gefäss *c d* angesetzt, das bei *f* einen Ansatz hat, in welchen die Löthrohrspitze *g* von etwa 30 mm Länge gesteckt wird. Auf diese kommt noch ein kleines Hütchen von Platin *h*, in Fig. 100 separat dargestellt (*b*), aufzusetzen, welches durchbohrt und derjenige Theil des Löthrohrs ist, welcher unmittelbar in die Flamme gehalten wird. Man hat gewöhnlich zwei solche Hütchen, wovon das eine eine feinere, das andere eine weitere Durchbohrung hat. Der Cylinder *c d* dient sowohl zum Zurückhalten der mit eingeblasenen, in dem Löthrohr sich condensirenden Feuchtigkeit, als auch als Regulator zur Hervorbringung eines möglichst gleichförmigen Luftstromes. Das Löthrohr ist von Messing oder Argentan gefertigt.

Fig. 99.

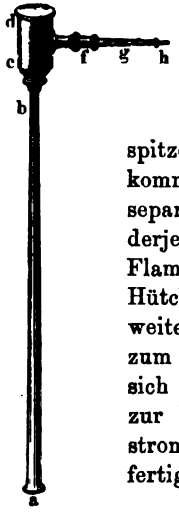
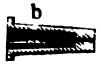


Fig. 100.



Als Brennmaterial kann jede Flamme benutzt werden, wenn sie stark genug ist und nicht raucht; gewöhnlich werden

Oellampen benutzt, die mit raffinirtem Rüböl oder Baumöl gefüllt werden. Das das Oel enthaltende Gefäss ist aus Blech gefertigt, auf einem Stative mittelst einer angelötheten Hülse mit Schraube verschiebbar, und hat zwei mit Schraubendeckeln verschliessbare Oeffnungen, deren eine zum Einfüllen des Oels, die andere zur Aufnahme der Dille dient. Der Docht in der Dille wird schräg von der angesetzten Löthrohrspitze abfallend zugeschnitten; man benutzt Dochte von Baumwollgarn, wie man sie sonst für Oellampen gebraucht. Der Docht wird vierfach übereinandergelegt und derart in die Dille eingepasst, dass er weder zu fest noch zu locker darin sitzt.

Das Blasen mit dem Löthrohr muss durch Uebung erlernt werden, es darf nicht mit den Athmungsorganen, sondern muss durch Zusammendrücken der Wangenmuskeln geschehen, wobei man bloss durch die Nase aus- und einathmet.

An jeder Flamme lassen sich drei einzelne Theile sehr deutlich unterscheiden; zu unterst bemerkt man bei $a\,a'$ (Fig. 101), unmittelbar über dem Dochte und um demselben einen dunklen, kegelförmigen Theil, welcher aus den durch die Hitze der Flamme zersetzten, aufsteigenden, aber noch nicht brennenden Zersetzungsproducten des Brennstoffs (beide Kohlenwasserstoffgase, Kohlenoxydgas und etwas Brandöl) besteht; zu diesem dunklen Kern tritt nun von allen Seiten atmosphärische Luft hinzu, das Wasserstoffgas des Kohlenwasserstoffs verbrennt hier zu Wasser, der Kohlenstoff wird in unendlich feiner Form daraus ausgeschieden und durch die dabei erzeugte hohe Temperatur bis zur Weissgluth erhitzt, und so der leuchtende Theil $f\,e\,g$ der Flamme gebildet, welcher den dunklen Kern umgiebt. Da die leuchtenden Kohlentheilchen von den nachrückenden Dämpfen aufwärts getrieben werden, kommen sie endlich ausserhalb des leuchtenden Theils ebenfalls mit überschüssiger atmosphärischer Luft in Berührung und verbrennen, da sie heiss genug sind, zu Kohlensäure; es entsteht so an dem ganzen Umfange des leuchtenden Theils ein wenig sichtbarer Saum $d\,c\,b$, mit schwach bläulicher Flamme, welcher nur aus heissen gasförmigen Verbrennungsproducten besteht und worin die höchste Temperatur entwickelt wird.

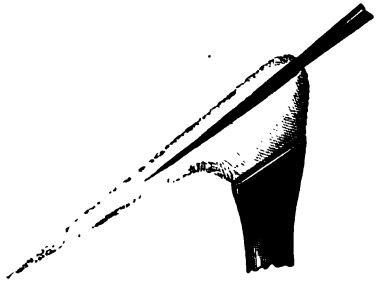
Fig. 101.

Bläst man nun einen Luftstrom oberhalb des Dochtes in die Flamme, so wird dieselbe umgebogen und erhält die in Fig. 102 (a. f. S.) dargestellte Form, sie wird schmal und lang und der eingeblasene Luftstrom bewirkt auch ein Verbrennen innerhalb derselben, und da hierdurch die Hitze der Flamme bedeutend gesteigert wird, so wird auch die Wirkung derselben bedeutend erhöht.

Der wenig leuchtende, äussere Saum der Flamme verursacht eine rasche Oxydation eingehaltener oxydabler Körper, weil bei hoher Temperatur unbeschränkter Luftzutritt stattfindet; man nennt ihn deshalb die Oxydationsflamme.

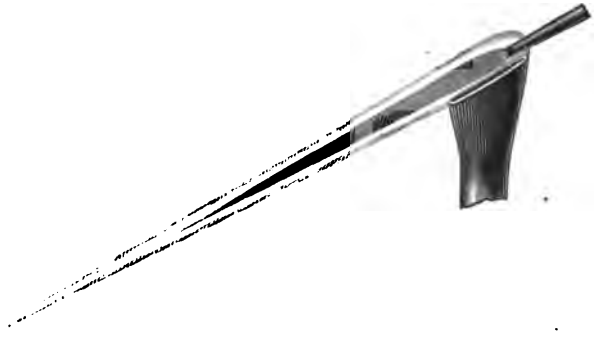
Der leuchtende Theil dagegen veranlasst eine Reduction eingehaltener oxydirter Körper, weil die glühenden Kohlenstoffpartikelchen sowie auch noch unzersetztes Kohlenwasserstoffgas den Oxyden den Sauerstoff entziehen, und man nennt deshalb diesen Theil der Flamme die Reductionsflamme.

Fig. 102.



Um nun eine recht kräftige Oxydationsflamme mit dem Löthrohr herzuvorbringen, hält man dasselbe so, dass es etwa auf den dritten Theil der Dochtlänge in die Flamme reicht, und bläst in die schwächere Flamme stärker, wodurch eine sehr innige Mischung von Luft und Verbrennungsgasen erzielt wird; es entsteht eine lang gezogene Flamme, in welcher im Inneren ein bläulicher, nur vorn etwas leuchtender Kegel bemerkt wird, an dessen Spitze die höchste Temperatur herrscht und in welche man die Körper bringt, welche geschmolzen werden sollen; dieser Kegel ist mit einem wenig sichtbaren Saume umgeben, und in diesen, vor die Spitze des inneren Kegels, hält man die zu oxydirenden Körper, weil es hier an genügendem Luftzutritt nicht fehlt (Fig. 103). Zur Hervorbringung der Reductionsflamme (Fig. 102) bläst man in die stärkere Flamme einen

Fig. 103.



schwächeren Luftstrom, und hält das Löthrohr etwas höher und so, dass es gar nicht in die Flamme hineinreicht, der Luftstrom daher höher über dem Dochte dahinstreicht. In dieser Art findet eine weniger voll-

kommene Mischung der Verbrennungsgase mit der eingeblasenen Luft statt und es bleibt eine leuchtende, Kohlenstoff haltende Flamme hinter einem dunklen Kern, in deren Spitze bei Abschluss atmosphärischer Luft oxydirte Körper ihres Sauerstoffgehalts beraubt werden.

Zur Hervorbringung der Reductionsflamme darf der Docht nicht zu gross sein, weil sonst eine rauchige Flamme entsteht, und nicht zu klein, weil sonst der leuchtende Theil zu klein ausfällt; die zu untersuchende Substanz muss von dem leuchtenden Theile der Flamme umgeben erhalten, doch nur die Spitze derselben darf, wegen der darin herrschenden hohen Temperatur, angewendet werden. Der Docht muss für beide Flammen immer parallel zur Dille geschnitten und rein geputzt sein, um jede Russbildung zu vermeiden.

Wachskerzen mit starkem Docht sind eben so gut anzuwenden, wie Oel, Talgkerzen rinnen zu sehr und das Arbeiten damit ist unrein; am besten ist, wenn möglich, Gas anzuwenden, mit welchem man auch am reinlichsten arbeiten kann. Die beigegebenen Figuren zeigen Gasflammen.

Wenn man Proben mit dem Löthrohre untersuchen will, so werden dieselben auf Unterlagen gebracht, wozu man sich entweder der Kohle oder des Platins in Form von Blech oder Draht bedient.

Wir haben bloss die Absicht, ausschliesslich die Gegenwart der Metalle, auf welche vor dem Löthrohr untersucht werden soll, nachzuweisen, und sehen deshalb von anderen durch das Löthrohr nachweisbaren Bestandtheilen ab; es würde uns zu weit führen, diesen Gegenstand eingehender hier zu behandeln, alles Weitere gehört der „Löthrohrprobirkunst“ an. Handelt es sich um eine Reduction des zu untersuchenden Körpers oder um Prüfung auf seine Schmelzbarkeit, dann bedient man sich der Kohle als Unterlage. Man verwendet am zweckmässigsten gut ausgebrannte Holzkohle, womöglich von Linden- oder Fichtenholz; man wählt nur astfreie nicht zerklüftete Stücke, die man durch Zersägen in parallelopipedische Form von etwa 10 bis 15 cm Länge und 3 bis 4 cm Breite und Höhe theilt und gut abbläst, um den anhaftenden Staub fortzubringen, und man nimmt nur jene Seiten in Gebrauch, wo die Jahresringe auf der Kante stehen. Man bekommt auch künstlich aus Kohlenpulver bereitete Kohlenmasse im Handel, welche bei Mangel guter Holzkohle diese vollkommen ersetzt. Die Holzkohle ist unschmelzbar, sie trägt zur Vermehrung der Hitze bei, sie ist porös und saugt leicht schmelzbare Körper, wie Soda, ein, sie unterstützt die Reduction der Oxyde in der inneren Löthrohrflamme, und sie ist ein schlechter Wärmeleiter, weshalb man die Proben stärker als auf jeder anderen Unterlage erhitzen und sie dabei doch in der Hand halten kann. Man benutzt nur die langen Seiten der Kohlenstücke, in welche man für die aufzunehmende Probe kleine conische Grübchen gräbt, und kann leicht beide gegenüberliegende Seiten eines Stückes gebrauchen. Die Kohle hat als Unterlage noch einen weiteren besonderen Werth. Wenn nämlich flüchtige Metalle

in der Reductionsflamme behandelt werden, so verdampfen sie zum Theil hierbei, oxydiren sich bei dem Hindurchgehen durch die äussere Flamme und setzen das Oxyd rings um das Grübchen, worin man die Probe behandelt, als ringförmigen Anflug ab; einige derselben haben eine eigenthümliche Farbe, und lassen die Metalle, denen sie ihre Entstehung verdanken, erkennen. Man nennt einen solchen Anflug **Beschlag**.

Bei solchen Untersuchungen, wo der zu untersuchende Körper in der Oxydationsflamme geprüft werden soll, bedient man sich des **Platindrahtes** oder **Platinblechs** als Unterlage. Man schneidet Platindraht in der Stärke eines Claviersaitendrahts in 1 dm lange Stücke, und macht an beiden Enden durch Umbiegen des Drahts kleine Haken oder Oehre. Beim Gebrauche dieser Drähte befeuchtet man das eine Oehr ein wenig, taucht es in den betreffenden Glasfluss, bringt diesen vor dem Löthrohr in Fluss, bis die **Perle** innerhalb des Oehrs klar und farblos ist, lässt erkalten, befeuchtet nun die Perle ein wenig, tupft die feuchte Stelle an das Pulver der zu prüfenden Substanz, und prüft nun wieder vor dem Löthrohr, bis die betreffende Perle völlig geschmolzen ist, in der äusseren oder inneren Löthrohrflamme.

Platinblech dient fast nur zur Erkennung des Mangans in seiner Schmelze mit Soda, welche es blaugrün färbt; man bedient sich zu diesem Zwecke auch eines ganz kleinen, in ein Holzheft gesteckten Platinlöffels. Chromoxyd enthaltende Substanzen geben mit Soda und Kaliumchlorat in Folge gebildeter Chromsäure eine gelbe Schmelze von Alkalichromat.

Offene Glasröhren von etwa 15 cm Länge und 5 bis 6 mm lichtem Durchmesser dienen dazu, flüchtige Körper, wie Schwefel oder Arsen, aus ihrer Verbindung auszutreiben, wo sie manchmal durch ihren Geruch erkennbar werden; zum Theil sublimiren sie sich auch im Inneren der Röhre und dient das Sublimat ebenfalls zu ihrer Erkennung. Damit die Probe aus dem Röhrchen nicht herausfällt, wird dasselbe an dem einen Ende unter einem stumpfen Winkel gebogen. Die Erhitzung des Röhrchens geschieht über einer Lampe, oder wenn mehr Hitze nöthig ist, vor dem Löthrohr; das Röhrchen wird zur leichten Hervorbringung eines Luftzuges stets geneigt, mit dem unteren, die Probe enthaltenden Schenkel nach abwärts gehalten.

An einem Ende zugeschmolzene Glasröhrchen von etwa 10 cm Länge und gleicher Breite, wie die früheren, oder **kleine Glaskölbchen**, oder an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhrchen werden bei stark decrepitirenden Substanzen zum Erhitzen derselben, oder zur Austreibung von Wasser oder zu Sublimationen benutzt, wenn keine Verbrennung oder theilweise Oxydation eines flüchtigen Körpers stattfinden soll.

Probirreagentien.

Je nach der Art der Durchführung der Proben unterscheiden wir Reagentien für den trockenen Weg, solche für den nassen Weg und Löthrohrreagentien.

A. Probirreagentien für den trockenen Weg.

Die Probirreagentien für den trockenen Weg werden auch Zuschläge genannt, und je nach ihrer Wirkungsweise unterscheiden wir:

a) reducirende,
b) oxydirende,
c) solvirende,
d) präcipitirende,
e) concentrirende,
f) verflüchtigende,
g) luftabschliessende Zuschläge. Die letzteren nennt man auch Bedeckungsmittel.

Reducirende Zuschläge. Dieselben enthalten sämmtlich bedeutende Mengen von Kohlenstoff, mittelst dessen den Oxyden der Sauerstoff entzogen werden soll, die Oxyde sollen also desoxydirt, d. i. reducirt werden. Hierher gehören:

1) Holzkohle und Koks, gewöhnlich in Pulverform oder als kleine Stückchen angewendet; die Koks müssen aschenarm und möglichst frei von Schwefel sein. Die Kohlen oder Koks werden fein gepulvert, gesiebt und in einem Pulverglase aufbewahrt; bei den Eisen- und Zinnproben wendet man statt eines Kohlenzuschlags in der genannten Form mit Kohle ausgefütterte Tiegel an.

2) Graphit. Derselbe hinterlässt gewöhnlich bedeutende Mengen von unverbrennlichem Rückstand, und es ist deshalb darauf zu sehen, möglichst milden, geschlämmten Graphit, sogenanntes Raffinad bester Sorte, in Verwendung zu nehmen. Der Graphit ist schwerer verbrennlich, als Kohlen und Koks, deshalb ist seine Wirkung nachhaltiger, und er wird aus diesem Grunde vorwaltend bei den reducirenden Röstungen verwendet.

Unreiner Graphit wird nach dem von Brodie angegebenen Verfahren von seinen feuerbeständigen Bestandtheilen gereinigt, indem man denselben mit sieben Procenten seines Gewichts Kaliumchlorat mengt, das Gemenge mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure übergiesst und im Wasserbade so lange erhitzt, bis sich keine chlorige Säure mehr entwickelt, dann etwas Fluornatrium zusetzt, wodurch die Kieselerde als Kieselfluorid verflüchtigt wird, und hierauf den Rückstand gut auswäscht, trocknet und bis zur Rothgluth in einem Tiegel erhitzt, wonach

der Graphit in ein sehr feines Pulver zerfällt. Diese Reinigungsmethode ist jedoch etwas kostspielig.

Einfacher und billiger ist die von Bessel[1]) angegebene Methode. Man mengt den rohen, unreinen Graphit mit 1 bis 10 Proc. einer mit Wasser nicht mischbaren oder darin nicht auflösbaren Substanz, z. B. Fett, Oel, Petroleum, Harz, Ozokerit, Wachs, Paraffin etc., höchst innig, um alle Theilchen mit einander in Berührung zu bringen, und trägt das Gemenge in Wasser ein, das man bis zu lebhaftem Kochen erhitzt. Die Graphitblättchen steigen in die Höhe, die erdigen Substanzen bleiben am Boden; der oben schwimmende Graphit wird abgeschöpft und getrocknet. Vorzüglich schuppige Varietäten lassen sich in dieser Weise gut reinigen.

Proben von Graphit haben die nachstehenden Zusammensetzungen ergeben:

Proben 1 bis 4 von Firma Eggert u. Comp. zu Mugrau in Böhmen, untersucht von Eschka[2]).

Probe 5 „ Trieben } in Steiermark, untersucht von
„ 6 „ Kaisersberg } L. Schneider[3]).
„ 7 „ Firma Eggert u. Comp. zu Mugrau in Böhmen, untersucht von L. Schneider[4]).
„ 8 „ Lichtenau in Niederösterreich, untersucht von Eschka[5]).

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kohlenstoff .	46,70	57,56	56,75	56,75	65,23	70,38	72,18	25,79
Kieselerde . .	27,28	22,11	22,25	21,69	18,66	16,45	14,99	37,36
Thonerde . .	9,91	8,88	9,25	9,52	10,07	8,70	6,61	15,62
Eisenoxyd . .	5,37	4,14	3,66	3,52	1,44	1,04	2,28	8,34
Eisenoxydul .	0,36	0,44	0,42	0,38	—	—	—	—
Kalkerde . .	0,56	0,44	0,31	0,46	0,18	0,39	0,15	0,81
Magnesia . .	0,62	0,49	0,40	0,40	0,38	0,28	0,53	1,37
Kali	2,14	1,31	2,04	1,78	0,49	0,25	1,02	2,24
Natron . . .	0,29	0,20	0,31	0,30	0,13	0,11	0,10	1,47
Eisenkies . .	2,00	0,99	1,46	1,81	—	—	—	—
Schwefelsäure	0,78	0,33	0,36	0,48	—	—	Spur	Spur
Phosphorsäure	—	Spur	Spur	Spur	0,06	0,03	Spur	Spur
Wasser und Verlust	3,99	3,02	2,79	3,11	1,98	2,00	1,31	5,37
Asche. . . .	48,23	38,77	39,78	39,38	[6])	[6])	[6])	68,31

[1]) Polytechnisches Notizblatt, 1878, Nr. 3.
[2]) Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, Bd. 16, S. 272.
[3]) Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch. Bd. 24, S. 339.
[4]) Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, Bd. 23, S. 366.
[5]) Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, Bd. 17, S. 369.
[6]) Nicht bestimmt.

3) Weizenmehl und Stärkemehl scheiden in höherer Temperatur den Kohlenstoff in höchst fein vertheiltem Zustande aus und wirken in Folge dessen sehr kräftig reducirend; sie werden nie allein, sondern stets das eine oder andere im Gemenge mit Soda oder Pottasche verwendet.

4) Weinstein $\left(2\frac{K}{H}\right|C_4H_4O_6\Big)$; dieser wird, weil er wegen seines Kalkgehaltes strengflüssigere Schlacken giebt, weniger angewendet; er wirkt ebenfalls sehr kräftig reducirend und dient in Fällen, wo eine starke Reduction bei wenig Flussmittel erforderlich ist.

5) Schwarzer Fluss (K_2CO_3 + C) und Gemenge von Pottasche mit Mehl, wovon später gehandelt werden wird.

6) Zucker, Talg, Colofonium blähen sich bei dem Erhitzen stark auf und werden selten verwendet.

7) Cyankalium (KCN oder KCy) wirkt sehr kräftig, ist aber auch sehr giftig, und deshalb ein Arbeiten damit im Allgemeinen nicht zu empfehlen.

Oxydirende Zuschläge. Diese bezwecken das Gegentheil der reducirenden Zuschläge; sie sollen durch ihren Stauerstoffgehalt die bei höherer Temperatur gewöhnlich durch die atmosphärische Luft eingeleitete Oxydation gewisser Metallverbindungen befördern, oder selbst vollständig vollbringen. Hierher gehören:

1) Der Kali- und Natronsalpeter (KNO_3 und $NaNO_3$), welche durch den Sauerstoffgehalt der Salpetersäure wirken, wo sie bei der Einwirkung auf Metalle selbst zu Nitriten reducirt, bei der Einwirkung auf Schwefelmetalle aber in Sulfat umgewandelt werden. Der im Handel vorkommende Salpeter ist gewöhnlich unrein und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden; er muss frei von Sulfaten sein, da diese zur Bildung von Schwefelmetallen Veranlassung geben, wenn solcher Salpeter zur Bereitung des schwarzen Flusses verwendet wird.

2) Bleiglätte (PbO), welche am zweckmässigsten als sogenannte rothe Glätte verwendet wird; sie wird fein zerrieben, gesiebt und soll frei von Silber sein, eventuell muss ihr Silbergehalt ermittelt werden und bekannt sein.

Man kann sich aus silberhaltender Glätte eine an Silber arme oder davon freie Glätte erzeugen, wenn man die unreine Glätte in einem feuerfesten Thontiegel einschmilzt und in kleinen Portionen nach und nach feines Kohlenpulver aufstreut; hierdurch wird ein Theil der Glätte reducirt, die auf der Oberfläche gebildeten Bleitheilchen sinken zu Boden und entziehen auf diesem Wege der Glätte das Silber, welches allmälig von dem Blei vollständig aufgenommen wird. Nach dem Ausgiessen der geschmolzenen Massen prüft man die so gereinigte Glätte auf ihren Silberrückhalt, und kann nöthigenfalls diese Operation wiederholen. Durch Reduction solcher silberfreier Glätte mit Kohle erzeugt man sich ein silberfreies Blei.

Hat man aber silberfreies, z. B. Villacher Blei zur Verfügung und keine silberfreie Glätte, so erzeugt man sich in einfachster Weise dadurch Bleioxyd, dass man in einem eisernen Tiegel Salpeter einschmilzt, und unter beständigem Umrühren portionenweise das doppelte Gewicht des Salpeters an Villacher granulirtem Blei einträgt, zuletzt die Temperatur bis zur Rothgluth steigert und eine halbe Stunde darin belässt. Die erkaltete Masse wird ausgelaugt, gut ausgewaschen und getrocknet; die Lauge wird durch Einleiten von Kohlensäure von gelöstem Bleioxyd gereinigt, und liefert Kaliumnitrit, das man zur Trennung des Kobalts von Nickel benutzt.

Das Bleioxyd giebt seinen Sauerstoffgehalt sehr leicht ab, es oxydirt Metalle und Schwefelmetalle, sowie auch organische Substanzen (Brennstoffe) und wird dabei selbst reducirt, wobei es edle Metalle aus den Schmelzmassen in sich aufnimmt; es wirkt aber auch mechanisch, indem es, selbst sehr leichtflüssig und dünnflüssig, zur Verflüssigung strengflüssiger, schon vorhanden gewesener oder erst gebildeter Oxyde beiträgt, ohne indessen immer damit chemische Verbindungen einzugehen. Bleiweiss findet selten statt Bleioxyd Verwendung; das Bleiweiss wird häufig durch Zusätze gefälscht.

Solvirende Zuschläge. Dieselben haben die Verschlackung der in den Probesubstanzen enthaltenen Erden und verunreinigenden Metalloxyde zum Zweck; je nach der Beschaffenheit der begleitenden Gangarten werden saure oder basische Zuschläge als Solvirungsmittel verwendet.

Die sauren Zuschläge dienen zur Auflösung der Erden und Metalloxyde und sind folgende:

1) Quarz (SiO_2). Man glüht reinen Quarz, wie er in Glashütten zur Glaserzeugung benutzt wird, und schreckt ihn in Wasser ab, worauf er gepulvert und fein gesiebt wird.

2) Glaspulver, welches man durch Glühen, Abschrecken, Zerstossen und Sieben völlig bleifreien Glases erhält, und das ausser Alkalien und Kalk nur sehr geringe Mengen anderer Basen enthält.

3) Borax ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ im krystallisirten Zustande); man erhält das Glas desselben, wenn man krystallisirten Borax portionenweise in einen glühenden Tiegel einträgt, und wenn das Aufschäumen aufgehört hat und alles klar und ruhig fliesst, giesst man die Schmelze in eine blanke Metallpfanne aus. Die glasartige und wasserfreie Masse wird nach dem Erkalten zerkleint, gepulvert und gesiebt.

Der Borax ist sehr leichtflüssig und dient nicht nur zur Bindung von basischen Beimengungen der Probesubstanzen, sondern er wirkt auch wegen seiner Dünnflüssigkeit auflösend auf Kieselerde und Silicate; er verbindet sich sehr leicht mit Metalloxyden, und aus den gebildeten Boraten kann die Borsäure nur durch anhaltende hohe Temperatur verflüchtigt werden, was einen grösseren Brennstoffaufwand bedingt, weshalb seine Anwendung bei Eisenproben z. B. nicht zu empfehlen ist.

4) Thon ($[SiO_3]_3Al_2 . Al_2O_5H_4$ gewöhnlich) in Form möglichst reiner Kaolinerde; er ist selbst in reinem Zustande sehr verschieden zusammengesetzt, sehr schwer schmelzig und wird meistens nur bei Eisenproben angewendet. Seine Zusammensetzung muss bekannt sein, da mit Rücksicht auf dieselbe seine Zuschlagsmenge ermittelt wird; er enthält meistens über 50 Proc. Kieselerde und an 30 Proc. Thonerde.

Die **basischen Zuschläge** dienen zur Bindung der Kieselerde, die alkalischen auch zur Lösung der meisten Metalloxyde; solche Zuschläge sind:

1) Pottasche und Soda (K_2CO_3 und Na_2CO_3) gereinigt und calcinirt. Die käufliche Pottasche ist gewöhnlich unrein, und enthält als gewöhnliche bei den Proben schädlich wirkende Bestandtheile: Sulfate, Chlormetalle, Kieselerde, ätzende und Schwefelalkalien, manchmal auch Erden.

Hat man reinen Salpeter und reinen Weinstein, so bereitet man sich durch Verpuffen eines Gemenges gleicher Gewichtstheile dieser beiden den sogenannten weissen Fluss, welcher dann aus wesentlich kohlensaurem Alkali besteht, aber gewöhnlich noch etwas Alkalinitrat enthält. Die Verpuffung geschieht in einem bis Rothgluth erhitzten eisernen Topf, in welchen man das Gemenge löffelweise einträgt, die erhaltenen Stücke pulvert und in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Kohlensaures Natronkali ist leichtschmelziger als jedes der beiden Carbonate für sich; man bereitet es durch Mengen von 13 Theilen gereinigter, calcinirter Pottasche mit 10 Theilen reiner calcinirter Soda in gepulvertem Zustande.

2) Der schwarze Fluss ($K_2CO_3 + C$) ist ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat mit höchst fein vertheilter Kohle, welches man erhält, wenn man ein Gemenge von 2 bis 3 Thln. Weinstein mit 1 Thl. Salpeter in der oben angegebenen Weise verpufft, die noch heisse Masse pulvert, siebt und gut verschlossen in Pulvergläsern aufbewahrt. Dadurch, dass der Salpeter den Kohlenstoff der Weinsäure des Weinsteins zum Theil oxydirt, entsteht Kaliumcarbonat, der überschüssige Kohlenstoff wird als sehr feiner Staub abgeschieden, wodurch man ein sehr gleichartiges Gemenge erhält; je mehr Weinstein im Verhältniss zu dem verwendeten Salpeter genommen wird, um so mehr Kohle wird abgeschieden, und um so dunkler fällt das Product aus, doch ist zu viel Kohle nicht gut, weil die Masse dadurch strengflüssiger wird. Eine je kräftigere Reduction nöthig ist, um so mehr Weinstein muss genommen werden, doch wird das Verhältniss 1 : 3 nie überschritten.

Der schwarze Fluss dient gleichzeitig als Solvirungs-, Reductions- und Präcipitationsmittel. Er muss, wenn er bei Kupferproben angewendet werden soll, frei sein von Sulfaten, und wenn ein solcher nicht zu Gebote steht, kann er durch ein Gemenge von Pottasche oder Soda mit 15 bis 20 Proc. Mehl ersetzt werden.

3) Kalk ($CaCO_3$). Man pulvert die im Handel billig zu beziehenden Abfälle von carrarischem Marmor, oder man verwendet geschlämmte Kreide; letztere ist jedoch sehr voluminös und deshalb weniger gut zu verwenden. Für manche Zwecke werden die Stücke vorher gebrannt, abgelöscht und dann wieder gebrannt (Aetzkalk), worauf man erst pulvert. Der Kalk soll sich in Säuren ohne Rückstand lösen.

4) Flussspath ($CaFl_2$). Dieser ist ein sehr vorzügliches Zuschlagsmittel, hauptsächlich bei Eisenproben, indem der Calciumgehalt verschlackend auf die Kieselerde, der Fluorgehalt verflüchtigend auf dieselbe, also schlackenvermindernd wirkt. Der Flussspath ist an und für sich wohl strengflüssig, aber einmal im Fluss ist er sehr dünnflüssig, und wirkt deshalb auch in mechanischer Hinsicht günstig auf die Absonderung der Schmelzmassen nach ihrer specifischen Schwere. Auch schmilzt er leichter mit den Sulfaten der Erden zusammen. Der Flussspath soll frei von Quarz und Schwefelmetallen sein; er wird ebenfalls als fein gesiebtes Pulver aufbewahrt.

5) Eisenhammerschlag und Eisenoxyd (Fe_3O_4 und Fe_2O_3) dient als Schutzmittel für das Kupfer bei Kupferproben, weil das Eisenoxydat zu den Solvirungsmitteln eine stärkere Verwandtschaft hat und Eisen früher verschlackt wird, wie Kupfer.

6) Bleioxyd, Glätte (PbO), von deren Wirkung schon früher die Rede war; das im Handel vorkommende Bleiweiss ist gewöhnlich mit Baryt ($BaSO_4$) gefälscht, und deshalb seine Verwendung nicht zu empfehlen.

Präcipitirende Zuschläge. Sie bezwecken die Abscheidung von Metallen aus ihren Schwefelverbindungen; solche Zuschläge sind:

1) Eisen, in Form von Draht oder als Feilspäne.

2) Cyankalium und Ferrocyankalium (KCN und $FeCy_6K_4 + 3H_2O$), welche beiden die Schwefelmetalle schon bei niederer Temperatur zersetzen; das gelbe Blutlaugensalz scheidet bei dem Zusammenschmelzen mit alkalischen Flüssen metallisches Eisen in höchst fein vertheilter Form aus, welches dann sehr kräftig Schwefelmetalle zerlegt.

3) Kohlensaure Alkalien und Aetzalkalien, sowie auch schwarzer Fluss zerlegen unter Bildung von Sulfiten, Hyposulfiten und Sulfaten einige Schwefelmetalle vollständig (Zinnober und Zinkblende), andere zum Theil (Bleiglanz und Grauspiessglanzerz), weshalb in letzterem Falle ein Zusatz von Eisen nothwendig wird.

Concentrirende Zuschläge. In diesen soll ein bestimmtes Metall oder eine Metallverbindung angesammelt werden; als solche finden Verwendung:

1) Blei (Pb) in granulirtem Zustande für edle Metalle, seltener für Kupfer. Für die erstere Verwendung muss es frei von Silber und Gold, für die letztere Verwendung frei von Kupfer sein, oder der Gehalt an diesen Verunreinigungen muss vorher genau ermittelt werden. Ausser dem gekörnten Blei findet auch häufig zu Blech ausgehämmertes

oder gewalztes Blei Anwendung; auch kann statt des Metalles reines Bleioxyd mit der nöthigen Menge Kohlenpulver gemengt verwendet werden.

Das granulirte Blei erzeugt man sich, indem man etwa ein Kilo geschmolzenes Blei etwas abkühlen lässt, dann auf einen mit Kreide ausgestrichenen Holztrog ausgiesst und diesen so lange derart schüttelt und schwenkt, dass die anfangs flüssige, später breiig werdende Masse in die Höhe geworfen wird, bis alles erstarrt ist, worauf man den Gries von den gröberen Stücken absiebt, und ersteren in Verwendung nimmt.

2) Schwefelkies, Eisenkies, Pyrit (FeS_2), fein gepulvert und frei von Kupfer, weil er zumeist als Ansammlungsmittel bei dem Probiren schwefelarmer Kupfererze verwendet wird; statt desselben wird auch, jedoch selten, gepulverter Schwefel oder Schwefelblüthe angewendet. Der Eisengehalt des Schwefeleisens wirkt günstig bei den Kupferproben, indem er eine Verschlackung des Kupfers hindert.

3) Silber (Ag) wird bei der Goldprobe angewendet, um eine Goldsilberlegur von bestimmtem Goldgehalt für die Scheidung des Goldes vorzubereiten. Chemisch reines Silber dient zur Ausführung der Controlprobe oder zur Titerbestimmung bei den Silberproben auf nassem Wege.

4) Gold (Au) wird selten, für sehr arme Probesubstanzen bei der Probe auf Kupfer oder Nickel angewendet.

5) Antimon und Arsen (Sb und As), beide in Pulverform zur Ansammlung des Kupfers bei dem Schwarzmachen der Kupferproben und zum Schutze des Kupfers vor Verschlackung bei dem Garmachen.

Verflüchtigende Zuschläge. Als solche dienen:

1) Kohle, Koks oder Graphit bei reducirenden Röstungen von Sulfaten, Arseniaten etc.

2) Kochsalz (NaCl) zur Verflüchtigung von Antimon und Arsen als Chloride.

3) Ammoniumcarbonat ($[NH_4]_4C_3O_8$), welches Sulfate unter Bildung von flüchtigem Ammoniumsulfat zerlegt, und bei oxydirenden Röstungen verwendet wird.

Bedeckungsmittel. Es werden angewendet:

1) Glas bei der Lechprobe und Berthier'schen Brennwerthprobe.

2) Kochsalz bei den meisten Schmelzungen, da es leicht einschmilzt, als flüssige Decke jeden Luftzutritt zu dem noch ungeschmolzenen Probirgut hindert, und wegen seiner Dünnflüssigkeit bei dem Aufschäumen der Proben alle an den Gefässwänden haften gebliebenen Theilchen wieder herabspült. Das Kochsalz soll frei von Sulfaten sein. Man gebraucht reines Steinsalz oder auch gewöhnliches Stöckelsalz, das man zur Entfernung des mechanisch eingeschlossenen Wassers in einer bedeckten eisernen Pfanne bis zu dunkler Rothgluth erhitzt, um es abzuknistern, worauf es erst fein verrieben und in einem gut verschlossenen Pulverglase aufbewahrt wird.

B. Reagentien für den nassen Weg.

Die für Untersuchungen auf nassem Wege dienenden Reagentien sollen chemisch rein sein, da man sich nur in diesem Falle auf die Resultate verlassen kann. Sie sind:

a) Lösungsmittel,
b) Fällungsmittel,
c) Oxydationsmittel,
d) Reductionsmittel,
e) Titerflüssigkeiten,
f) Aufschliessungsmittel.

Als **Lösungsmittel** dienen:

1) Salzsäure (HCl). Sie dient zur Lösung für sehr viele Körper und nimmt mit Ausnahme der Kieselerde sämmtliche Erden und die meisten Metalloxyde und Schwefelmetalle auf; bei der Bildung der Chlormetalle entwickelt sich Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas. Als specielles Reagens dient sie zur Ausfällung des Silbers und bei der Untersuchung des Braunsteins zur Entwickelung von Chlorgas, dessen frei gewordene Menge gemessen wird, dann bei der Fuchs'schen Eisenprobe zur Lösung des sich bildenden Kupferoxyds.

2) Salpetersäure (HNO_3) dient als Lösungs- und zugleich Oxydationsmittel der Metalle und Schwefelmetalle und niederer Oxydationsstufen auf Kosten des in ihr vorhandenen Sauerstoffs; sie dient auch als specielles Lösungsmittel bei einigen Kupferproben, da sie schöner und reiner blau gefärbte Doppelsalze mit Ammoniak liefert, dann bei der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers.

3) Schwefelsäure (H_2SO_4) dient theils als Lösungsmittel, hauptsächlich aber wegen ihrer grösseren Verwandtschaft zu den Basen zur Deplacirung anderer Säuren aus ihren Verbindungen um Sulfatlösungen zu erhalten (modificirte schwedische Kupferprobe), sowie auch als specielles Reagens zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Bleies.

4) Königswassser, dargestellt aus 1 Thl. reiner Salpetersäure mit 3 bis 4 Thln. reiner Salzsäure, dient in Folge seines Gehaltes an freiem Chlor als unser stärkstes Lösungsmittel und zugleich zur Oxydation von Schwefelmetallen und niederen Oxydaten.

5) Essigsäure ($C_2H_4O_2$) oder deren Salze dienen dazu, um einige Metallverbindungen in Acetate zu verwandeln (Zink- und Kupferprobe von Galetti) und andere in Form basischer Salze abzuscheiden (Eisenoxyd und Thonerde).

6) Wasser (H_2O) dient als einfaches Lösungsmittel für viele Salze, sowie zum Verdünnen und zur Herstellung einer bestimmten Concentration der Flüssigkeiten.

7) Aetzammoniak (H_3N oder Am) und ein Gemisch davon mit Ammoniumcarbonat dient zur Fällung einiger Metalloxyde und Trennung der darin löslichen von den durch Ammon fällbaren (Eisen und Blei von Kupfer und Zink).

Als **Fällungsmittel** werden gebraucht: Salzsäure und Chlormetalle, Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien, Ferrocyankalium, Rhodanalkalien, Eisenvitriol, dann einige Metalle, wie Eisen und Zink.

Zur **Oxydation** dienen Salpetersäure, Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat und Andere.

Zur **Reduction** werden Eisen, Zink, Natriumhyposulfit, Kupferchlorür, Zinnchlorür, Cyankalium gebraucht.

Als **Titerflüssigkeiten** werden Lösungen von genau bekanntem Gehalt irgend einer auf bekannte Metalle reagirenden Substanz verwendet, wozu einige der bereits oben angeführten gehören. Die zu den Maassanalysen dienenden Reagentien überhaupt werden bei den einzelnen Proben und Bestimmungen, wo sie Anwendung finden, angeführt und die Methoden zu ihrer Darstellung angegeben werden.

Als **Aufschliessungsmittel** und **Zersetzungsmittel** verwendet man:

1) Natriumkaliumcarbonat ($K_2CO_3 + Na_2CO_3$), dessen Darstellung bereits angegeben wurde und wofür auch der weisse Fluss angewendet werden kann, wenn man zu seiner Darstellung Natronsalpeter und Weinstein nimmt.

2) Kaliumbisulfat ($K_2S_2O_7$) wird seltener, z. B. bei Aufschliessung von Chromeisensteinen,

3) Flusssäure und Fluormetalle, z. B. Kryolith, bei dem Aufschliessen von Schlacken verwendet.

C. Löthrohrreagentien.

Bei den Löthrohruntersuchungen dienen nur einige wenige Reagentien, welche wir zum Theil schon kennen gelernt haben.

1) Kohlensaures Natron ist sehr leichtschmelzig und wenn man damit gemengte oxydische Substanzen auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme behandelt, kommen dieselben in innigste Berührung mit der Kohle und wird hierdurch deren Reduction befördert. Die reducirten Metalle ziehen sich in die Kohle, weshalb man dann die im und um das Grübchen befindlichen Theile ausschneidet, alles in einer Reibschale verreibt und die Kohle von den Metalltheilchen abschlämmt, welche hierbei am Boden als Flitter zurückbleiben. Die Soda dient auch als Auflösungsmittel, und ist zugleich das empfindlichste Reagens zur Entdeckung des Mangans.

2) Ein Gemenge von gleichen Theilen Soda mit Cyankalium, welches kräftiger reducirend wirkt als die Soda allein und hauptsächlich zur Reduction sehr schwer reducirbarer Oxyde, wie Zinn-

oxyd, verwendet wird; es zieht sich sehr leicht in die Kohle und hinterlässt die Metallkügelchen sehr rein auf der Oberfläche.

3) Borax als gepulvertes Boraxglas; dasselbe löst sehr leicht Oxyde auf, und treibt minder flüchtige Säuren aus ihren Verbindungen aus. Man hat bei seiner Anwendung zu beachten, ob die auf Platindraht erzeugten Proben bei Behandlung mit den zu untersuchenden Substanzen klar sind und ihre Durchsichtigkeit bei dem Erkalten behalten, ob sie gefärbt sind, und ob sie die Farbe bei abwechselnder Behandlung in der inneren und äusseren Flamme nicht ändern.

4) Phosphorsalz ($HNaNH_4PO_4 + 4H_2O$ in krystallisirtem Zustande) giebt mit einigen Oxyden schöner gefärbte Gläser als der Borax und dient in gleicher Weise wie jener. Das Oehr am Platindraht muss aber kleiner und schmäler gemacht werden, da sonst die Perle nicht darin haften bleibt.

5) Kobaltnitrat ($CoN_2O_6 + 6H_2O$ in krystallisirtem Zustande) giebt bei dem Glühen mit einigen unschmelzbaren Oxyden charakteristisch gefärbte Verbindungen, so mit Magnesia, Thonerde und Zinkoxyd.

Nach Fresenius bereitet man dasselbe folgends: Man schmilzt in einem hessischen Tiegel 3 Thle. Kaliumbisulfat und trägt 1 Thl. fein gepulvertes gut geröstetes Kobalterz ein; die teigartige Masse wird dann stärker erhitzt, bis sie wieder flüssiger geworden, und das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis alle überschüssige Schwefelsäure verdampft ist. Man nimmt die Masse mit einem Spatel heraus, lässt erkalten und pulvert sie, kocht sie mit Wasser aus und filtrirt die rosenrothe Lösung ab; dann versetzt man sie zur Entfernung der letzten Antheile Eisens mit etwas Natriumcarbonat, bis etwas kohlensaures Kolbaltoxydul niederfällt, kocht und filtrirt wieder. Das Filtrat wird gekocht, mit Soda kochend gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und noch feucht mit einem Ueberschuss von Oxalsäure zusammengebracht; das oxalsaure Kobaltoxydul wird nun gut ausgewaschen, getrocknet und in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom geglüht. Das so erhaltene metallische Kobalt wird zuerst mit essigsäurehaltendem, dann mit reinem Wasser gewaschen, hierauf in verdünnter Salpetersäure gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, von dem etwa entstandenem Präcipitat abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne gedampft. 1 Thl. des Rückstandes wird in 10 Thln. Wasser gelöst.

Prüfung der Flüsse auf ihre Reinheit und Darstellung reiner Flüsse.

Pottasche und Soda. Die im Grossen dargestellte Pottasche ist sehr verschieden zusammengesetzt und enthält immer auch im Wasser

unlösliche Bestandtheile, deren Menge jedoch 3 Proc. nicht übersteigen soll; Chlorkalium und Kaliumsulfat finden sich in allen Pottaschen am meisten, häufig auch Aetzkali und Schwefelkalium, ausserdem noch verschiedene, absichtlich zugesetzte Verfälschungsmittel. Auf die für die Proben zumeist schädlichen Verfälschungsmittel wird folgends geprüft: Man übergiesst etwa 10 g der Pottasche mit heissem, destillirtem Wasser, rührt gut um und filtrirt ab; der unlösliche Rückstand wird auf dem Filter gewaschen, getrocknet und mit dem Filter verascht. Er darf höchstens 3 Proc. betragen. Einen Theil der Lösung säuert man tropfenweise mit Salzsäure an, und hält einen in Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifen darüber; eine Bräunung desselben zeigt die Gegenwart von Schwefelalkali an.

Die angesäuerte Lösung versetzt man mit Chlorbarium, wo ein etwa entstehender weisser Niederschlag die Verunreinigung durch Sulfate anzeigt.

Einen anderen Theil der Lösung prüft man nach Austreiben der Kohlensäure durch Salzsäure und nach Zusatz von Ammon und Ammoniumoxalat auf Kalk, eine weitere Portion dampft man nach Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zur Trockne, und nimmt den Rückstand in schwach angesäuertem Wasser auf; bleibt hier ein unlöslicher Rückstand, so ist derselbe Kieselerde.

Von dem Rest der Lösung werden einige Cubikcentimeter, ohne sie anzusäuern, mit einem Ueberschuss von Chlorbarium versetzt, der weisse Niederschlag von Bariumcarbonat und Sulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Curcumapapier geprüft; eine Bräunung desselben zeigt die Gegenwart von ätzendem Alkali an, was insofern unangenehm ist, als dieses begierig Wasser anzieht und der Fluss beständig feucht bleibt. Namentlich ist dies bei der Pottasche der Fall.

Die Soda kann die Pottasche in einigen Fällen ersetzen, sie steht aber rücksichtlich ihrer Wirkung als flussbeförderndes Mittel und als Entschwefelungsmittel der Pottasche nach.

Das oben für Pottasche Gesagte gilt auch für Soda.

Von Wichtigkeit sind weiter auch die Prüfungen der Alkalicarbonate auf ihren Wassergehalt und auf ihren Procentgehalt an reinem kohlensaurem sowie ätzendem Alkali, welche beiden letzteren die wirksamen Bestandtheile dieser Flüsse sind.

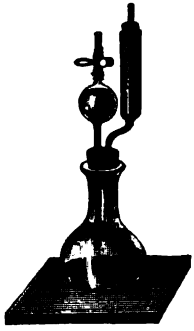
Den Wassergehalt bestimmt man durch Abwägen von 5 g der Pottasche oder Soda in einem tarirten, bedeckten Platin- oder Porcellantiegel und gelindes Glühen, bis zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen; der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt.

Die Bestimmung des reinen Alkalicarbonats kann gewichtsanalytisch oder titrimetrisch vorgenommen werden.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung wägt man 2 bis 3 g des Salzes genau ab, und bringt sie in den Kolben des in Fig. 104 (a. f. S.) abgebildeten von Mohr angegebenen Apparates, in welchen man etwas

Wasser vorgelegt hat. Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in dessen einer Oeffnung ein oben erweitertes und Chlorcalcium enthaltendes Glasrohr sitzt, welches wieder für sich durch einen Stopfen mit eingesetztem dünnen Glasröhrchen geschlossen ist. In die andere Oeffnung passt eine Glasröhre mit angeblasener Kugel, welche oben durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch mit Quetschhahn und kurzem Glasröhrchen geschlossen, am unteren Ende aber in eine Spitze ausgezogen ist. In die Kugel saugt man vorsichtig bei offenem Quetschhahn verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, und schliesst nach Einbringung des zu prüfenden Salzes den Kolben mit dem Pfropf. Der ganze Apparat sammt Inhalt wird nun gewogen. Man öffnet dann den Quetschhahn und lässt etwas Säure in den Kolben einfliessen; die Kohlensäure entweicht durch das Chlorcalciumrohr und wird dortselbst getrocknet. Nach und nach lässt man alle Säure auslaufen, saugt dann bei offenem Quetschhahn die in dem Kolben befindliche Kohlensäure bei dem kleinen Röhrchen des Chlorcalciumrohrs aus, und wägt den Apparat wieder; der Gewichtsverlust gegen die frühere Wägung giebt die in dem Salz enthaltene Kohlensäure an, von welcher 31,8 Gewichtstheile 100 Theilen Kaliumcarbonat und 41,51 Gewichtstheile 100 Theilen Natriumcarbonat entsprechen.

Fig. 104.



Enthalten die zu prüfenden Salze ätzendes Alkali, Alkalisulfit oder Hyposulfit, so entweicht bei der in eben angegebener Weise vorgenommenen Prüfung mit der Kohlensäure auch Schwefelwasserstoffgas und Schwefeldioxyd, wodurch der Gehalt an Kohlensäure zu hoch gefunden würde. Man setzt deshalb zu dem in dem Kolben befindlichen, zu untersuchenden Salz und dem Wasser noch etwas neutrales Kaliumchromat zu, wodurch der Schwefelwasserstoff und die schweflige oder unterschweflige Säure zersetzt werden, und da diese Zersetzungsproducte nicht flüchtig sind, entweicht die Kohlensäure jetzt rein.

Will man auch den Gehalt an ätzendem Alkali kennen, so müssen zwei Proben vorgenommen werden, wovon man die eine genau in der eben beschriebenen Weise, die zweite in der Art ausführt, dass man 2 bis 3 g des trockenen Salzes mit dem drei- bis vierfachen Gewicht feinen reinen Quarzsandes und mit dem dritten Theil des eingewogenen Gewichts kohlensaurem Ammoniak zusammenreibt, das Gemenge in ein eisernes Schälchen bringt, den Mischungsmörser mit Sand nachspült, die Masse hierauf mit so viel Wasser befeuchtet, als sie aufsaugt, etwas stehen lässt und dann langsam erhitzt, bis alles Wasser ausgetrieben ist. In diesem Zustande ist kein Ammoniumcarbonat mehr darin enthalten; bei Gegenwart von Schwefelalkali wird zum Anfeuchten des Gemenges statt Wasser

Aetzammoniak genommen, um das anderhalbfache Ammoniumcarbonat in neutrales zu überführen, indem sonst unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas etwas Schwefelalkali in Alkalicarbonat überführt werden würde, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen. Nach dem Erkalten bringt man die Masse in das Kölbchen des Apparates und verfährt weiter, wie früher angegeben wurde. Die Differenz beider Kohlensäurebestimmungen entspricht dem Gehalt an Aetzkali, und es entspricht 1 Gewichtstheil Kohlensäure 2,14 Kalium- oder 1,30 Natriumhydroxyd (Fresenius).

Durch die Maassanalyse ermittelt man den Gehalt an Alkalicarbonat folgends: Man wägt 6,911 g des zu prüfenden Kaliumcarbonats oder 5,3 g des zu prüfenden Natriumcarbonats (= 14,3 g krystallisirtes kohlensaures Natron) genau ab, löst in heissem, destillirtem Wasser auf und filtrirt, wenn sich nicht alles gelöst haben sollte, worauf man gut auswäscht. Sodann setzt man so viel geröthete Lackmustinctur hinzu, dass die Flüssigkeit nach gutem Durchmischen gleichmässig blau gefärbt erscheint, und lässt nun aus einer Bürette so lange durch Zusatz von Lackmustinctur roth gefärbte Normalsäure hinzu, bis die Lösung violett geworden und das Brausen nachgelassen hat. Sodann erwärmt man die Lösung bis nahe zum Kochen, schüttelt gut um und lässt die Blasen auf der Oberfläche platzen, worauf man nun mit Vorsicht noch so viel Normalsäure hinzusetzt, bis die Flüssigkeit bleibend zwiebelroth geworden ist und sich diese Farbe bei einem folgenden Kochen nicht mehr ändert. Gegen Ende der Operation bemerkt man deutlich die Einfallstelle der einzelnen Normalsäuretropfen, bei dem Umschwenken verschwindet jedoch diese Röthung wieder und bleibt erst dann, wenn das Alkali mit Säure vollständig gesättigt ist.

Als Normalsäure verwendet man zweckmässig reine Salzsäure, welche man so weit verdünnt, dass 10 cbcm davon genau 10 cbcm der Normalsodalösung neutralisiren, d. h. dass dieses Volum durch den letzten Tropfen des gleichen Volums Normalsäure die bleibende zwiebelrothe Farbe annimmt.

Die Normalsäure wird derart hergestellt, dass man 25 cbcm der blaugefärbten Normalsodalösung bei 14° R. abpipettirt, und nun aus einer Bürette käufliche reine Salzsäure zusetzt, bis die Sodalösung roth geworden ist; man hätte hierzu z. B. 3,5 cbcm Säure gebraucht. Man verdünnt nun 350 cbcm dieser Säure unter Zusatz von Lackmustinctur, um dieselbe zu färben, zu 1 l, und wiederholt diesen Versuch mit der verdünnten Säure; man hätte jetzt z. B. m cbcm davon zur Neutralisation der 25 cbcm Normalsodalösung gebraucht, so berechnet sich die zu der schon verdünnten Säure noch zuzusetzende Wassermenge x aus:

$$m : 25 = 975 : x,$$

woraus

$$x = \frac{25 . 975}{m};$$

nach Zusatz dieser Wassermenge ist die Säure richtig und gibt die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter unmittelbar die Procente an

Alkalicarbonat oder ätzenden Alkalien an (Mohr). Diese Titerbestimmung wird mit einer grösseren Menge beider Normallösungen wiederholt; die Resultate müssen im Verhältniss stehen.

Die normale kohlensaure Natronlösung bereitet man folgends: 84 g doppelt kohlensaures Natron, das im Handel häufig chemisch rein vorkommt, aber jedenfalls vorher auf seine Reinheit geprüft sein muss, werden in einem tarirten Platintiegel genau abgewogen und geglüht; nach dem Glühen und Erkalten muss das Gewicht des einfach kohlensauren Natrons genau 53 g betragen. Es empfiehlt sich, etwas mehr als 84 g des Natriumbicarbonats einzuwägen, etwa 84,5 g, und nach erfolgtem Ausglühen das zu viel Vorhandene auf der Wage fortzunehmen. Man löst die 53 g in einem Becherglase und bringt die Lösung unter Nachspülen des Becherglases in eine Literflasche, setzt 150 bis 200 cbcm geröthete Lackmustinktur hinzu, mischt gut und füllt den Literkolben bei 14° R. Temperatur bis zur Marke auf; die Lösung bewahrt man in einer wohl verschlossenen Flasche.

F. Mohr hat Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$), 63 g davon zu 1 Liter gelöst, und Aetzkalilösung als Normalflüssigkeiten eingeführt; letztere bereitet man, indem man reines Aetzkali in Wasser löst und diese Lösung so weit verdünnt, dass durch dieselbe stets ein der Normalkalilösung gleiches Volumen Normalsäure gesättigt wird, was in der oben angegebenen Weise geschieht. Die Normalkalilösung wird in einer Flasche aufbewahrt, in deren Korkpfropf ein Chlorcalciumrohr eingesetzt ist, das mit einem oder freiem Feuer völlig ausgetrockneten Gemenge von gleichen Volumtheilen gebrannten Kalks und zerstossenen, krystallisirten Glaubersalzes in Stückchen über einen Baumwollpfropf gefüllt und selbst mit einem Kork geschlossen ist, durch welchen ein dünnes Glasröhrchen gesteckt wird, um den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft unschädlich zu machen.

Bei der Titerstellung beider Normallösungen sowie bei der Prüfung der Probesubstanz muss der Uebergang von Blau in Roth stets plötzlich, d. i. mit dem letzten Tropfen der Normalsäure eintreten; das Erscheinen einer violetten Farbe zeigt die Gegenwart eines Restes von Alkalicarbonat an.

Auch auf diese Weise lässt sich die Menge des Alkalicarbonats neben dem Alkalihydroxyd bestimmen, indem man mittelst eines Versuchs die Menge an Gesammtalkali bestimmt, durch einen zweiten Versuch aber die Lösung der Probesubstanz mit Chlorbarium im Ueberschuss versetzt, das Bariumcarbonat abfiltrirt, auswäscht, und im Filtrat das ätzende Alkali bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt den Gehalt an Alkalicarbonat (Mohr).

Durch die Maassanalyse wird demnach das Alkali direct, durch die Gewichtsanalyse aber die Kohlensäure bestimmt, und aus dem Gewichtsverlust die diesem entsprechende Menge Alkali berechnet.

Darstellung reiner kohlensaurer Alkalien. Reines Kaliumcarbonat wird dargestellt, indem man zwei Gewichtstheile gerei-

nigten Weinsteins mit einem Gewichtstheil reinen Salpeters pulvert und gut durch einander mengt, das trockene Gemenge dann portionenweise in einen blank gescheuerten, zum gelinden Glühen erhitzten gusseisernen Topf einträgt, welchen man nach geschehener Verpuffung stark erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser sich farblos löst. Die erkaltete Masse wird dann mit Wasser verrieben, filtrirt, ausgewaschen, in einer Porcellanschale bis zur Bildung einer Salzhaut verdampft und krystallisiren gelassen; man bringt die Krystalle des Kaliumcarbonats auf einen Trichter, lässt abtropfen, wäscht etwas nach und bringt sie in einer Porcellanschale zur staubigen Trockne. Das Pulver hebt man in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Reines kohlensaures Natron bereitet man sich durch Zerreiben käuflichen Natriumbicarbonats; man bringt das Pulver dann auf einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter, ebnet die Oberfläche, bedeckt sie mit einer Scheibe schwer durchlassenden Papiers, deren Ränder aufgebogen sind, und wäscht durch Aufgiessen kleiner Wassermengen so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert keinen Niederschlag mit Silbernitrat, und mit Salzsäure angesäuert keine Reaction mit Chlorbarium gibt. Nach dem Trocknen wird das Salz in einer Platin- oder Porcellanschale oder in einer blanken gusseisernen Pfanne geglüht, um es in einfach kohlensaures Natron zu überführen.

Reines Aetzkali wird dargestellt, indem man reines Kalicarbonat in dem zehnfachen Gewicht Wasser löst, kocht und nun eine dünne Kalkmilch zusetzt, welche aus dem halben Gewicht des Kaliumcarbonats an Aetzkalk bereitet ist; man lässt absetzen, und zieht die klare Lösung ab, wäscht den Rückstand, zieht auch nach dem Klären das Waschwasser ab, vereinigt beide Lösungen, dampft in einer Silberschale zur Trockne, schmilzt darin, zerstösst die noch heisse Masse und bewahrt wohlverschlossen auf.

Salpeter. Der im Handel vorkommende Salpeter ist gewöhnlich unrein und kann für manche Zwecke durch wiederholtes Umkrystallisiren genügend rein hergestellt werden; enthält derselbe jedoch Sulfate, so müssen dieselben entfernt werden, da sie bei den Proben auf trockenem Wege Veranlassung zur Lechbildung geben.

Die Prüfung des Salpeters auf seine verunreinigenden Bestandtheile geschieht im Allgemeinen wie bei den kohlensauren Alkalien angegeben wurde, und besteht die Bestimmung seines Werthes im Wesentlichen in der Ermittelung seiner Verunreinigungen, welche gewöhnlich in Chlor, Schwefelsäure und Kalk bestehen.

Die Prüfung des Salpeters auf seine wirksamen Bestandtheile ist eine zweifache; entweder will man den Gehalt an Kaliumnitrat, oder bloss jenen an Salpetersäure wissen. Bei den zu letzterem Zweck vorgenommenen Untersuchungen erfährt man aber auch die Menge jener Salpetersäure, welche neben Kali auch an andere Basen gebunden ist, also die Gesammtmenge der Salpetersäure, die demnach höher ausfällt, als dem Gehalt an Kali allein entspricht.

Die empirischen Proben auf den Gehalt an Kaliumnitrat im Salpeter sind ungenau, indess für viele Zwecke hinreichend.

Die in Frankreich übliche von Riffault angegebene Methode beruht auf der allgemeinen Eigenschaft der gesättigten Salzlösungen, nichts mehr von dem eigenen Salze, aber wohl noch eine Quantität fremder Salze auflösen zu können. Man wägt zwei Portionen à 400 g des trockenen Salpeters in je einen mit Glasstopfen verschliessbaren, tarirten Kolben, und übergiesst darin mit 500 cbcm einer bei 12° C. gesättigten Lösung von 1500 g reinen Salpeters, schüttelt eine Viertelstunde lang, lässt absetzen, decantirt durch ein Filter, und giesst nochmal 250 cbcm der reinen Salpeterlösung auf, verfährt dann ebenso und filtrirt ab, ohne weiter nachzuwaschen. Das abgetropfte Filter wird dann über Fliesspapier ausgebreitet, der darauf zurückgebliebene, ungelöste Rohsalpeter abgekratzt, in denselben Kolben, worin er mit der reinen Salpeterlösung übergossen wurde, zurückgebracht, und darin so lange auf einem Sandbade getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Zu dem gefundenen Gewichtsverlust werden noch 2 Proc. hinzugezählt, und die Summe als der gesuchte Gehalt an fremden Salzen angesehen.

Anthon bestimmt in ähnlicher Art, jedoch mittelst des Aräometers die Menge des in dem Kalisalpeter enthaltenen Natronsalpeters.

Die in Oesterreich übliche von Huss angegebene Krystallisationsprobe beruht auf der geringeren Löslichkeit des Salpeters bei abnehmender Temperatur des Wassers, d. i. auf der früher oder später erfolgenden Krystallisation des reinen Salpeters aus einer erwärmten Lösung von bekanntem Gehalt an Rohsalpeter bei der Abkühlung. Diese Probe gibt den Gehalt an dem durch Reinigung gewinnbaren Salpeter an, sie ist jedoch nach Toël nur dann richtig, wenn:

1) das während des Lösens verdunstende Wasser ersetzt wird,

2) wenn aller Staub ferngehalten wird, und

3) wenn das Thermometer mit einer ganz reinen Salpeterlösung und Lösungen von Salzgemischen mit genau bekanntem Salzgehalt controlirt wird; wenn dasselbe bei dem Krystallisationspunkte von 40 g gelösten reinen Salpeters in 100 g Wasser nicht genau 20,25° R. angibt, so muss bei allen Beobachtungen mit diesem Thermometer $^1/_4$ Grad hinzuaddirt werden, weil sonst der Gehalt an Kaliumnitrat zu gering bestimmt würde, da bei Gegenwart von Chloralkali mehr Salpeter gelöst wird, als in reinem Wasser.

Man wägt in einem tarirten Becherglase möglichst rasch 100 g Wasser von 45 bis 50° R. Temperatur ab, schüttet 40 g des zu prüfenden fein geriebenen und getrockneten Salpeters hinein, und löst unter Umrühren so schnell als möglich auf, wodurch sich die Flüssigkeit abkühlt. Wenn die Auflösung völlig eingetreten ist, filtrirt man in ein Becherglas und lässt unter stetigem Umrühren der ersten Hälfte des separat aufgefangenen Filtrats mit einem in $^1/_4$ Grade getheilten Thermometer so weit erkalten, bis nadelförmige Krystalle von Salpeter anzuschiessen

beginnen, wonach man die Krystallisationstemperatur am Thermometer beobachtet, und aus der folgenden Tabelle den Procentgehalt an Kaliumnitrat abliest.

Temperatur in R°.	100 Theile Lösung enthalten Salpeter	100 Theile des geprüften Salpeters enthalten reinen Salpeter	Temperatur in R°.	100 Theile Lösung enthalten Salpeter	100 Theile des geprüften Salpeters enthalten reinen Salpeter
+ 8,00	22,27	55,7	+ 14,25	30,00	75,0
25	22,53	56,3	50	30,36	75,9
50	22,80	57,0	75	30,72	76,8
75	23,08	57,7	15,00	31,09	77,7
9,00	23,36	58,4	25	31,46	78,6
25	23,64	59,1	50	31,83	79,6
50	23,92	59,8	75	32,21	80,5
75	24,21	60,5	16,00	32,59	81,5
10,00	24,51	61,3	25	32,97	82,4
25	24,81	62,0	50	33,36	83,4
50	25,12	62,8	75	33,75	84,4
75	25,41	63,5	17,00	34,15	85,4
11,00	25,71	64,3	25	34,55	86,4
25	26,02	65,0	50	34,90	87,4
50	26,32	65,8	75	35,38	88,4
75	26,64	66,6	18,00	35,81	89,5
12,00	26,96	67,4	25	36,25	90,6
25	27,28	68,2	50	36,70	91,7
50	27,61	69,0	75	37,15	92,9
75	27,94	69,8	19,00	37,61	94,0
13,00	28,27	70,7	25	38,08	95,2
25	28,61	71,5	50	38,55	96,4
50	28,95	72,4	75	39,03	97,6
75	29,30	73,2	20,00	39,51	98,8
14,00	39,65	74,1	25	40,00	100,0

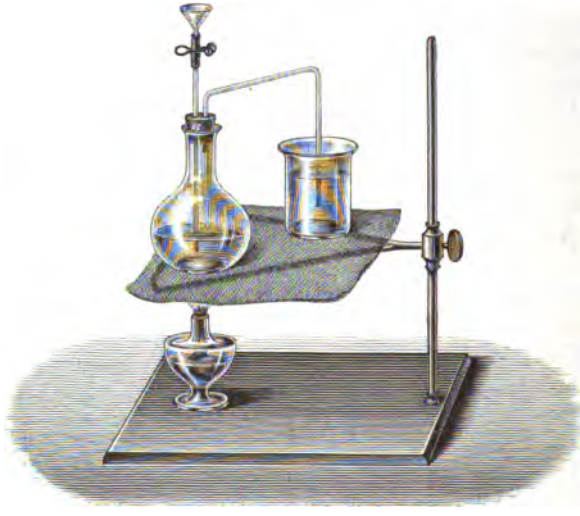
In Schweden ist nach Angabe von Schwarz der Bruch des geschmolzenen, erstarrten Salpeters maassgebend für dessen Reinheit; je grossstrahliger der Bruch, um so reiner der Salpeter, je unreiner derselbe, ein um so dichteres Gefüge zeigt sich am Bruche.

Durch die chemischen Prüfungsmethoden wird nur der Gehalt an Salpetersäure bestimmt, ohne Rücksicht auf die an diese Säure gebundenen Basen, und vorhandenes Natriumnitrat als Kaliumnitrat bestimmt. Es wird jedoch wiederholt bemerkt, dass sich die Prüfungsmethoden auf Salpeter zumeist auf die Gewichtsbestimmungen seiner Verunreinigungen beschränken, da die Methoden der Salpetersäurebestimmung nicht hinlänglich genau sind.

Das Verfahren von Gay-Lussac besteht darin, dass man eine abgewogene Probe mit $^1/_4$ des Gewichts gepulverter Holzkohle und 4 Thln. Kochsalz mengt und in einem Tiegel schmilzt, die Schmelze dann mit Wasser auslaugt und das aus dem Salpeter entstandene Kaliumcarbonat alkalimetrisch prüft.

Die Methode von Pelouze beruht auf der Oxydation von Eisenoxydulsalzlösung durch die aus dem Salpeter ausgetriebene Salpetersäure. Man bringt in einen Kolben 0,83 g Eisendraht und löst denselben in dem in Fig. 105 angegebenen Apparat in verdünnter Schwefelsäure bei Luft-

Fig. 105.



abschluss auf. Nach erfolgter Lösung nimmt man den Apparat von der Lampe fort, bringt $^1/_2$ g Salpeter in den Trichter des Trichterrohrs, und spült denselben mit Wasser unter öfterem Oeffnen und Schliessen des Quetschhahns nach und nach in den Kolben, spült so auch den Trichter nach und setzt den Apparat wieder über die Lampe. Nach halbstündigem Kochen ist die Lösung gelb geworden; man bringt sie jetzt in einen Kolben, in den man kaltes Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure vorgelegt hat und titrirt rasch mit Chamäleon.

Aus der Proportion:

$$336 : 202{,}22 = \text{die oxydirte Eisenmenge } m : x$$

findet man $x =$ die in $^1/_2$ g Probesalpeter enthaltene Menge Salpetersäure, woraus sich durch Multiplication mit 200 die Procente ergeben. m ergiebt sich durch Abzug der durch die Chamäleonprobe ermittelten Eisenmenge von 0,83 g. Von Fresenius wurde diese Methode modificirt, sie liefert dann allerdings befriedigende Resultate, ist aber nicht leicht durchzuführen.

Die indirecte Salpeterprobe von Reich beruht auf der Austreibung der Salpetersäure durch Glühen des Salpeters mit Quarzpulver. Man pulvert den vorher geschmolzenen trockenen Salpeter fein, wägt davon 5 g genau ab, mengt dieses Quantum mit einer genau gewogenen, 3 bis 4 g betragenden Menge frisch ausgeglühten, feinen Quarzpulvers, und glüht in einem bedeckten, tarirten Platintiegel $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden bei bei Tage eben sichtbarer Rothgluth. Nach dem Abkühlen wägt man wieder, der Gewichtsverlust $= S$ entspricht der Menge der ausgetriebenen Salpetersäure, welche 187,4 $\frac{S}{n}$ Kalisalpeter oder 157,4 $\frac{S}{n}$ Natronsalpeter entspricht, wenn n die Gewichtsmenge des eingewogenen Salpeters bedeutet.

Darstellung reinen Salpeters. Man übergiesst käuflichen Salpeter mit dem halben Gewicht siedenden Wassers, filtrirt in eine Porcellanschale und rührt mit einem Porcellanspatel bis zum Erkalten; das Krystallmehl lässt man auf einem mit Baumwolle verstopften Trichter abtropfen, ebnet die Oberfläche, bedeckt sie mit einer doppelten Scheibe schwer durchlassenden Papiers, und wäscht nun durch Aufgiessen kleiner Quantitäten Wasser so lange, bis im Filtrat Chlorbarium und Silbernitrat keine Reaction mehr hervorbringen. Dann trocknet man das Krystallmehl, zerreibt es und hebt es in verschlossenem Glase auf.

Weinstein. Der im Handel vorkommende Weinstein ist ebenfalls selten rein. Man stellt denselben rein dar, indem man 10 Thle. käuflichen gereinigten Weinstein pulvert, mit 10 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure unter öfterem Umrühren einige Stunden im Wasserbade digerirt, die Masse dann auf einem in der Spitze durch ein kleines Filterchen verschlossenen Trichter abtropfen lässt, mit einer mit aufstehenden Rändern versehenen Scheibe langsam filtrirenden Papiers überdeckt, und durch wiederholtes Aufgiessen so lange wäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird, worauf man den so von Kalk und Phosphorsäure befreiten Weinstein trocknet und aufhebt.

Kochsalz. Dasselbe enthält häufig Sulfate, von welchen es gereinigt werden muss; zu diesem Behufe löst man dasselbe in destillirtem Wasser auf, und versetzt die Lösung so lange mit Chlorbarium, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf man absetzen lässt, abfiltrirt, zur Trockne dampft und bis Dunkelrothgluth erhitzt. Ein geringer Rückhalt an Chlorbarium ist nicht nachtheilig.

Borax. Derselbe wird, wenn seine Lösung in Wasser mit Chlorbarium auf Schwefelsäure reagirt, durch Umkrystallisiren gereinigt.

Prüfung der Lösungsmittel auf ihre Reinheit.

Destillirtes Wasser. Dasselbe muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein, und darf bei dem Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlassen; es darf von Chlorbarium und Silbernitrat, sowie von Ammoniumoxalat und Bleiacetat nicht getrübt werden, und ein Zusatz von farblosem Schwefelammonium darf es nicht verändern.

Salzsäure. Dieselbe muss farblos sein und auf Platinblech ohne Rückstand verdampfen; Schwefelwasserstoff darf sie nicht färben, Rhodansalz nicht röthen, und Chlorbarium darf in der verdünnten Säure keinen Niederschlag geben. Jodkaliumkleister darf von ihr nicht gebläut, und von Jodamylum blau gefärbte Flüssigkeit darf von ihr nicht entfärbt werden.

Salpetersäure. Diese muss farblos sein und ohne Rückstand auf Platinblech verdampfen; von Silber- und Bariumnitrat darf sie in verdünntem Zustande nicht getrübt werden, sie muss frei von salpetriger Säure sein, weil sie sonst, wenn sie bei Goldproben angewendet wird, etwas Gold löst. Sie wird am einfachsten durch Auskochen von dieser Beimengung befreit, und erkennt man die Gegenwart der salpetrigen Säure leicht, wenn man etwas der zu verwendenden Salpetersäure in eine Eprouvette bringt und darin mit frisch bereiteter Eisenvitriollösung vorsichtig übergiesst, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, worauf an der Berührungsstelle oder überhaupt keine braune Färbung entstehen darf.

Schwefelsäure. Sie sei farblos, hinterlasse auf Platinblech verdampft keinen Rückstand und bleibe, mit dem vier- bis fünffachen Volum Weingeist gemischt, vollkommen klar; mit frischer Eisenvitriollösung übergossen darf sie sich an der Berührungsschicht beider Lösungen nicht bräunen, und mit dem 20-fachen Wasser verdünnt darf sie Jodkaliumkleister nicht bläuen. Das durch Uebergiessen von Zink mit der verdünnten Schwefelsäure sich entwickelnde Wasserstoffgas darf bei dem Durchleiten durch ein erhitztes Glasrohr hinter der erhitzten Stelle keinen Metallspiegel absetzen.

Prüfung der bei dem Probiren verwendeten Metalle auf ihre Reinheit und Reindarstellung derselben.

Eisen. Dasselbe ist in seiner Form als Schmiedeeisen hinlänglich rein; man verwendet es in Form von Claviersaitendraht, dann stärkerem Draht von etwa 3 mm Durchmesser und in Lamellenform, d. i. blankes,

in Streifen von 2 bis 3 cm Breite und 5 bis 6 cm Länge geschnittenes Eisenblech von 2 bis 3 mm Stärke. Manchmal findet es auch als Eisenfeilspäne Verwendung.

Zink. Das Zink soll frei von Arsen, Eisen, Kupfer und Blei sein; ein Zink, welches Arsen enthält, ist unbrauchbar. Man prüft auf einen Arsengehalt, indem man das Zink in nicht zu schwacher Salpetersäure löst, die Lösung zur Trockne dampft, den Rückstand in mit Salpetersäure versetztem Wasser aufnimmt, und etwas der klaren Lösung erwärmt; versetzt man jetzt mit einem Ueberschuss von Molybdäusäureflüssigkeit, so giebt sich die Anwesenheit des Arsens durch einen gelben Niederschlag von arsenik-molybdänsaurem Ammon zu erkennen. Auch durch Schmelzen des fein zertheilten Zinks (Feilspäne) mit Soda und Salpeter, Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Uebersättigen mit Ammoniak und Versetzen der klaren Lösung mit ammoniakalischer Magnesiamischung lässt sich das Arsen als weisses, krystallinisches Ammonmagnesiumarseniat nachweisen. Eine Lösung des Zinks in Königswasser muss mit wässeriger, schwefliger Säure längere Zeit gekocht werden, um die Arsensäure in arsenige Säure zu reduciren, worauf sie durch Schwefelwasserstoff als gelbes Arsensulfür gefällt wird. Ist zugleich Kupfer gegenwärtig, so wird dieser Niederschlag missfarbig.

Die übrigen Verunreinigungen des Zinks werden am besten nachgewiesen, wenn man das Zink in verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung zur Trockne dampft; bei dem Aufnehmen des Rückstands in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser bleibt das Blei als Sulfat zurück. Ein Theil der Lösung mit Ammoniak übersättigt, färbt sich bei Gegenwart von Kupfer blau, und ist auch Eisen gegenwärtig, so wird dieses zugleich in braunen Flocken als Hydroxyd abgeschieden.

Ist das Zink bloss eisenhaltig, so ist es zu allen docimastischen Zwecken verwendbar, es muss aber für seine Verwendung als Reductionsmittel von Eisenoxydlösungen zur Bestimmung des Eisengehaltes einer Probesubstanz der Eisengehalt des Zinks bekannt sein, welchen man am einfachsten ermittelt, wenn man 5 bis 10 g desselben in verdünnter Schwefelsäure löst, und die kalt gewordene, stark verdünnte Lösung mit Chamäleon von bekanntem Wirkungswerth titrirt.

Um das Zink von Blei, Kupfer und Eisen zu reinigen, muss es überdestillirt werden. Zu diesem Zweck bringt man das vorher granulirte Zink in eine aussen glasirte Retorte von feuerfestem Thon, und setzt sie derart in den Windofen, dass der Hals möglichst nach abwärts gerichtet aus derselben hervorragt, an den unteren Theil des Halses setzt man eine gerade thönerne Röhre als Vorstoss, die mit dem anderen Ende ganz wenig in in einer thönernen Schale vorgelegtes Wasser taucht. Bei Hellrothgluth beginnt das Zink überzugehen und muss der Vorstoss öfters mit einem eisernen Haken geräumt werden, weil er sich leicht verstopft. Um möglichst reines Zink zu erhalten, fängt man die ersten und letzten Partien des Destillats gesondert auf, indem man die Thonschalen wech-

selt, und bloss dasjenige Zink in Verwendung nimmt, das zu Mitte der Destillation übergegangen ist.

Kupfer. Man verwendet am besten galvanisch gefälltes Kupfer. Man kann aber ein brauchbares Kupfer auch in der Art darstellen, dass man eine Lösung von Kupfervitriol durch Eisen fällt, das präcipitirte Kupfer mit Salzsäure auskocht, um es von anhaftendem Eisen zu befreien, dann gut auswäscht, trocknet, einschmilzt und den König zu Blech auswalzt.

Das Kupfer darf keine fremden Metalle enthalten und muss sich in verdünnter Salpetersäure klar lösen; die Lösung darf durch zugesetztes Ammon im Ueberschuss nicht getrübt werden, sowie auch ein Zusatz von Salzsäure keinen Niederschlag erzeugen darf.

Blei. Die Darstellung eines silberfreien Bleies wurde bereits angegeben, doch ist ein solches (Villacher Blei) auch im Handel zu bekommen. Es muss aber jedenfalls auch frei von Antimon und Kupfer sein, demnach die Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure klar und ohne Rückstand erfolgen, und mit Ammon übersättigt darf diese Lösung keine blaue Farbe annehmen.

Silber. Reines Silber wird aus Chlorsilber dargestellt; man löst Brandsilber oder feine Münzen in reiner Salpetersäure, verdünnt mit destillirtem Wasser und filtrirt. Die Lösung wird mit reiner Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und längere Zeit in der Wärme absetzen gelassen, die überstehende Lösung von dem Chlorsilber abgegossen und dieses einigemale mit verdünnter Salzsäure gewaschen, bis die klare abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Spur einer Trübung mehr zeigt.

Die Reduction des Silbers aus dem Chlorsilber geschieht nach Mohr[1]) am besten folgends: Man wickelt einen Zinkstab, an welchem man einen Silberdraht befestigt hat, derart in Thierblase, dass der Silberdraht noch aus derselben hervorragt, bringt das Chlorsilber in eine Porcellanschale, lässt es am Boden klar und dicht absetzen, fügt zu dem überstehenden Wasser Schwefelsäure, legt dann den umwickelten Zinkstab hinein und biegt den Silberdraht so um, dass er mit seiner Spitze in das Chlorsilber eintaucht. Nach beendeter Reduction nimmt man den Zinkstab heraus, wäscht das an der Blase äusserlich anhängende Silber ab, und reinigt das gefällte Silber zuerst mit Schwefelsäure, um galvanisch darauf niedergeschlagenes Zink zu lösen, dann aber mit heissem Wasser, bis das ablaufende Wasser mit Chlorbarium keinen Niederschlag oder keine Trübung mehr gibt; das noch feuchte Silber wird mit etwas Natriumcarbonat, Salpeter und Borax vermengt und getrocknet, und in einem mit weissem Thon gut ausgeriebenen, in einem offenen Feuer zur Gluth erhitzten hessischen Tiegel eingetragen, den man bedeckt hält, und hierin so lange erhitzt, bis das Silber ruhig schmilzt. Das geschmolzene Silber wird entweder granulirt, oder in aus Pfeifenthon her-

[1]) Dessen „Lehrbuch der Titrirmethode", 4. Auflage, 1874, S. 425.

gestellte, gut getrocknete Formen gegossen, nach dem Erstarren mit heissem Wasser gereinigt und zu Blech ausgewalzt. Alle fremden in dem Zink enthalten gewesenen Metalle werden pulverförmig ausgeschieden und bleiben in der Thierblase zurück, so dass man ein vollständig reines Silber erhält.

Man kann auch das gut gewaschene und getrocknete Chlorsilber mit 3 Thln. Soda und $^1/_2$ Thl. Salpeter zusammenreiben, und das Gemenge in einem Porcellantiegel einschmelzen, welchen man aber nicht direct dem freien Feuer aussetzt, sondern bedeckt in einen hessischen Tiegel bringt, oder in eine Kelchtutte, und den Raum zwischen den Wänden beider Tiegel mit Magnesia ausfüllt.

Gold. Man löst Goldmünzen in der Kälte durch mehrere Tage, indem man stets Königswasser erst dann zusetzt, wenn seine Einwirkung nachgelassen hat, damit kein Ueberschuss davon vorhanden ist, filtrirt, verdünnt stark, versetzt mit frischgelöstem Eisenvitriol, lässt gut absetzen, decantirt, digerirt das gefällte Gold mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, wäscht gut aus, trocknet und schmilzt es mit Borax und Salpeter in einem Tiegel ein.

Arsen. Man sublimirt käuflichen gepulverten Fliegenstein, indem man denselben in einen hessischen Tiegel bringt, einen anderen Tiegel darüberstürzt, die Fugen lutirt und nun bloss den unteren Tiegel durch Umlegen mit glühenden Kohlen erhitzt, das Feuer von dem oberen Tiegel aber durch einen auf die Kohlen aufgelegten Blechschirm abhält. Das Sublimat aus dem oberen Tiegel wird dann gröblich gepulvert und aufbewahrt.

Reines Arsen muss sich in einer an einer Seite geschlossenen Glasröhre bei dem Erhitzen darin vollständig verflüchtigen.

Antimon. Dasselbe muss frei von Schwefel und Kupfer sein, da es bei Ausführung der Kupferproben Verwendung findet.

Arbeiten des Probirers.

Die Arbeiten des Probirers sind zweifache,

a) mechanische,

b) chemische.

Mechanische Arbeiten des Probirers.

Der Probirer hat zunächst die Aufgabe, von einem ihm zur Untersuchung übergebenen Haufwerk eine verjüngte Menge, die Probe, zu nehmen, welche derart beschaffen sein muss, dass sie in ihrer Zusammensetzung möglichst der mittleren Zusammensetzung der ganzen Masse entspricht, von welcher die Probe genommen wurde, um so, allerdings nie einen absolut richtigen, aber doch der Wahrheit möglichst nahe

kommenden Gehalt desjenigen nutzbaren Körpers finden zu können, auf welchen die Probe untersucht werden soll. Je ungleichartiger ein Haufwerk, desto schwieriger ist es, eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, und es ist demnach auf die Probenahme sehr viel Sorgfalt zu verwenden, wenn man sich nicht Ungenauigkeiten aussetzen soll, deren Grund gleich bei Beginn der Uebergabe oder Uebernahme der zu verhüttenden Materialien liegt und alle folgenden Arbeiten unsicher und zwecklos macht.

Die Probenahme ist verschieden, je nachdem Erze oder Hüttenproducte, oder Metalle oder Legirungen zur Untersuchung und Einlösung gelangen.

Probenahme von Erzen und Hüttenproducten. Die erste Arbeit ist die Abwage und ist hier zu bemerken, dass das Abwägen stets auf einer grösseren Wage geschieht und allemal eine bestimmte Menge auf einmal abgewogen wird, bis auf den Rest; die Abwage geschieht je nach dem Werthe des Materials auf Theile eines Centners, oder auf einzelne Kilo, oder selbst auf Decagramme genau. Man verfährt in folgender Weise:

1) Bei Schlichen. Man stürzt das abzuwägende Material auf die eine Wagschale der Wage aus Trögen aus, die man mit einer Kratze von dem Haufwerk gefüllt hat, und nimmt von jedem so entleerten Trog aus der Wagschale 1 bis 2 kleine Schäufelchen voll heraus, welche man in ein separates Gefäss (Fässchen) gibt, so, dass man von jeder Abwage von z. B. 100 bis 200 Kilo mehrere Schäufelchen voll aus der Wagschale ausgehoben und in das Fässchen gethan hat; dies geschieht so lange, als eine und dieselbe Erzsorte abgewogen wird, doch beträgt eine Post gewöhnlich nur 50, seltener 100 metrische Centner, und ist das Gewicht der abzuwägenden Menge grösser, so werden so viele Posten à 50 oder 100 metrische Centner davon gewogen, als diese Gewichtsmengen daraus genommen werden können, und der Rest als eine separate Post angesehen und ausgewogen. So z. B. würde eine Schlichmenge im Gesammtgewichte von 35 980 Kilo dreimal 10 000, und einmal 5980 Kilo, zusammen vier Probeposten ergeben; das Gewicht von 100 metrischen Centnern ist wohl die Grenze, über welche hinaus nicht gegangen werden soll, und kann im Allgemeinen die Post um so grösser gemacht werden, je gleichartiger die zu übernehmende Substanz ist. Die auf einzelnen Hütten gebräuchliche Methode, bei jeder Abwage nur einen Theil von der Oberfläche fortzunehmen, ist ganz bestimmt unrichtig und um so verwerflicher, als nicht selten in dieser Art auch Proben von in Stückform befindlichen Materialien genommen werden.

2) Bei Materialien in Stückform. Hier ist es viel schwieriger, eine genaue Durchschnittsprobe zu erhalten, und mehren sich die Schwierigkeiten mit der Ungleichheit und Ungleichartigkeit der einzelnen Stücke. Man verfährt nach einer der folgenden Methoden:

a) Man nimmt von jeder Abwage ein oder mehrere Stücke fort; dies ist nur bei ziemlich sich gleich bleibendem Materiale ausführbar.

b) Von Erzhalden und grösseren Mengen Haufwerk nimmt man an verschiedenen Stellen der Peripherie einzelne Partien aus und gräbt auch in der Mitte einen oder mehrere Schächtchen aus; das hierbei Gewonnene wird zusammengestürzt.

c) Hat das Haufwerk eine sehr ungleichartige Zusammensetzung, so gräbt man durch den Haufen zwei sich kreuzende Röschen, wodurch 4 Theile entstehen, wovon man die einander diagonal gegenüber stehenden 2 Theile zusammenstürzt und in gleicher Art wieder theilt, nöthigenfalls diese Operation nach jedesmaligem Zerkleinern der Stücke so oft wiederholt, bis die genommene Probe hinlänglich klein geworden ist, um sie auf die Reducirtafel bringen zu können.

d) Man nimmt nach Angabe Mohr's bei dem Graben der Röschen bloss jedesmal die fünfte oder sechste Schaufel bei Seite und verfährt sonst, wie in c) angegeben wurde.

Bei Substanzen, welche werthvolle Metalle enthalten, z. B. Silber enthaltende Bleierze, derlei Kupfererze etc., empfiehlt es sich immer, dieselben vor der Abwage und Probenahme gehörig zu zerkleinern, wenn sie in grösseren Stücken zur Anlieferung kommen, um sich so einen Schlich herzustellen, denn nur in dieser Weise kann man dann eine möglichst richtige Durchschnittsprobe erhalten; bei minder werthvollem Materiale kann die rohe Probe in Stückform genommen werden.

Die in solcher Weise erhaltenen Durchschnittsproben sind ihrer Menge nach immer noch sehr bedeutend, weshalb dieselben noch verjüngt werden müssen.

Zu diesem Behufe werden die bei der Abwage genommenen, oder die durch nachherige Zerkleinerung gewonnenen Proben, wenn sie nicht fein genug sind (Schliche), bis auf Hirsekorngrösse zerkleint und auf einem Brett, das auf drei Seiten mit aufstehenden Rändern versehen ist, der Reducirtafel, zu einer gleichmässig hohen Schicht ausgebreitet; von hier aus nimmt man nun mit einem kleinen Schäufelchen derart Probe, dass man an bestimmten, gleich weit von einander entfernten Stellen einzelne Partien von der Oberfläche bis herab aussticht und zusammen in ein dazu bestimmtes Gefäss bringt, oder man zieht mit diesem Schäufelchen mehrere sich kreuzende Röschen in gleicher Weise durch die ganze Masse und bringt alles Ausgehobene in einen Trog oder Fässchen. Man wiederholt dieses Verfahren, wenn noch zu viel Probengut erhalten wird, auf kleineren Reducirtafeln so lange, bis schliesslich nur ein Quantum von 4 bis 5 Kilo resultirt, von welchem dann 1 Kilo getrocknet, auf das Feinste verrieben und durchgesiebt wird; von dem erhaltenen Pulver wird sodann die nöthige Anzahl Probenpackete gefüllt, gesiegelt und signirt und aus diesen dann das Probemehl zur Untersuchung genommen. Die Bestimmung des Nässegehaltes der Einlösungspost muss, wenn sie in Stückform angeliefert wurde, mit

einem gewogenen Quantum der Stücke, nicht mit der schon zerkleinten Probepost vorgenommen werden.

Während des Betriebes nimmt man von Schlacken derart Proben, dass man von jedem Abstich ein Stück aufhebt, eventuell von jedem gefüllten und ausgestürzten Schlackentiegel ein Stück abschlägt, die Stücke in einem Trog sammelt, dann zusammenwirft, zerkleint und in vorher angegebener Weise verjüngt; ebenso kann auch bei dem Probenehmen von Lechen verfahren werden, es ist aber besser, von diesen, wenn sie noch flüssig sind, entweder nach jedem Abstich eine kleine Probe auszuschöpfen, oder, was bei bleihaltigen Lechen weniger gut ist, mittelst eines blanken Eisenstabes, den man vorher abgewärmt hat, durch Einhalten desselben in die geschmolzene Masse einen Span herauszunehmen, nach dem Erkalten abzuschlagen, und die Stücke aufzubewahren, welche dann zerkleint werden, und zur Probenahme dienen.

Probenahme von Metallen oder Legirungen. Von diesen Substanzen wird in nachstehender Weise Probe genommen:

1) Die Bohrprobe erhält man durch Ausbohren des Probestücks mittelst eines Leierbohrers, wozu man sich entweder einen eigenen Probenzain giesst (bei Gold und Silber), oder man bohrt mehrere zur Abwage gelangende Stücke an und durch (bei Roh- und Schwarzkupfer).

2) Die Aushiebprobe, welche man durch Ausschlagen mittelst eines Hohlmeissels erhält. Man mag die Probe in der einen oder anderen der hier genannten Art nehmen, immer muss die Oberfläche der Stücke, von welchen die Probe genommen wird, blank geputzt, nöthigenfalls abgefeilt sein; erstere Probe ist insofern besser, als man auch aus der Mitte des Probestücks Probengut erhält, während man bei der Aushiebprobe nur an der Oberfläche Aushiebe machen kann, und erfahrungsmässig die Hälte nicht an allen Stellen gleich sind. So ist z. B. die Oberseite der Blicksilber stets reicher, als die Unterseite, auch die Ränder und die Mitte zeigen einen abweichenden Halt, während im goldhaltigen Silber sich die Unterseite reicher an Gold, im Werkblei die Oberseite am reichsten an Silber zeigt; silberhaltige Kupfer zeigen den meisten Silbergehalt in der Mitte.

Es ist nun am zweckmässigsten, um einen richtigen Durchschnitt von allen genommenen Proben, den Bohr- und Aushiebspänen zu erhalten, dieselben unter einer Kohlendecke einzuschmelzen und entweder in eine Lamellenform zu giessen, diese auszuplätten und in Schnitzeln zu zerschneiden, oder das Geschmolzene zu granuliren, und von den Schnitzeln oder Granalien zur Probe einzuwägen. Bohrspäne sind sehr voluminös und lassen sich deshalb schlecht einwägen; ein Ausplatten und Zerschneiden der Aushiebspäne, Mengen der Schnitzel und Einwägen davon gibt weniger richtige Resultate.

3) Die Schöpfprobe gibt die besten Resultate; man nimmt von dem eingeschmolzenen Metall oder der Legur mittelst eines mit Lehm überzogenen, eisernen Löffels, nachdem man vorher gut durchgerührt

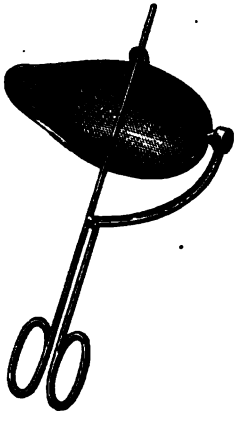
hat, Probe, und granulirt dieselbe, oder man giesst sie in Ingusse, plättet die Zaine zu dünnen Streifen, zerschneidet sie, und nimmt davon zur Probe.

4) Bei dem Probiren von Kupfer und Silber wird manchmal die Tupfprobe angewendet; man taucht die blanke Spitze eines am Ende gekrümmten Eisenstabes in das Metallbad, und schlägt nach dem Herausziehen die an dem Haken angesetzte Kruste ab. Bei dem Nehmen der Garspanprobe bei dem Rosettiren und Hammergarmachen des Kupfers hat dieser Stab keinen Haken; solche Proben dienen nur zur Erkennung der eingetretenen Gare des Kupfers und nicht zur Haltsbestimmung.

Die nächste Arbeit, welche mit der genommenen Probe vorzunehmen ist, ist die Bestimmung des Nässegehaltes; diese Bestimmung muss mit derselben unveränderten Substanz vorgenommen werden, wie sie zur Abwage gelangte, und wenn daher die Post in Stückform (z. B. Graupen oder Scheiderze) abgewogen wurde, so muss von diesen der Nässegehalt bestimmt werden, und erst dann kann man die Probe weiter zerkleinern.

Man wägt am bequemsten 1 Kilo zu dieser Bestimmung ab, was auf einer guten Handelswage geschieht, wovon die eine Wagschale auf einem Bügel liegt und mittelst einer Zange abgehoben werden kann, wie dies in Fig. 106 dargestellt ist. Auf dieser wird das Probengut abgewogen, sodann die Schale sammt Inhalt über ein Kohlenfeuer gebracht, und bei einer Temperatur von nicht viel über 100° C. unter Umrühren so lange getrocknet, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen; bei dem Trocknen von Schwefelverbindungen wird dieses Erwärmen so lange fortgesetzt, bis sich ein ganz schwacher Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar macht. Man erfährt den Gewichtsverlust, d. i. den Nässegehalt, durch die Gewichte, welche man auf die mit der getrockneten Probepost gefüllte Wagschale zulegen muss, um wieder Gleichgewicht herzustellen; jedes Gramme entspricht 0,1, jedes Decagramme 1 Proc. Feuchtigkeit. Gewöhnlich trägt der Bügel, auf welchen die Wagschale mit dem Probengut aufgesetzt wird, im oberen Theile noch ein kleines Schälchen, auf welches die Ausgleichsgewichte gelegt werden. Die getrocknete Post wird nun auf einer starken, reinen eisernen Platte, der Reibeplatte, mittelst eines Hammers mit breiter schwach abgerundeter Bahn, dem Reibehammer, sehr fein verrieben, durch ein Trommelhaarsieb gesiebt, und das durch das Sieb nicht Durchgegangene weiter verrieben und gesiebt, bis alles in der Trommel angesammelt ist.

Fig. 106.



Metallische Theilchen, die sich nicht verreiben lassen, sondern bloss platt gedrückt werden und nicht durch das Sieb gehen, müssen genau abgewogen, zerschnitten, für sich probirt und das Resultat dieser Probe auf die ganze Post bezogen werden. Es entfielen z. B. von 1 Kilo zur Probe genommener Post 0,850 g metallische, nicht durch das Sieb gegangene Theilchen, und der Nässegehalt betrage 2 Proc., so gehören diese 0,850 g 980 g trockener Probesubstanz an, und zeigen jene weiter nach vorgenommener separater Probe von z. B. 0,5 g der Probesubstanz einen Halt von 0,420 g an reinem Metall, so sind nach:

$$0{,}5 : 0{,}420 = 0{,}850 : x$$
$$x = 0{,}714\,\text{g}$$

davon in den 980 g trockener Probe enthalten, und auf 5 g derselben entfallen nach:

$$980 : 0{,}714 = 5 : y$$
$$y = 0{,}0036\,\text{g}.$$

Aus den hier angenommenen Ziffern schon ergibt sich, dass mit den metallischen Theilchen Silber gemeint ist; wägt man nun bei Ausführung der Probe von dem Probemehl 5 g = 1 Probircentner zur Probe ein, und findet den Halt bei der Auswage mit 0,0423 g, so hat man dieses Gewicht um jene bereits ermittelte Ziffer zu corrigiren, und es ist der richtige Halt: 0,0423 + 0,0036 = 0,0459. Der richtige Procentgehalt ergibt sich aus:

$$5 : 0{,}0459 = 100 : x$$
$$x = 0{,}918.$$

Man kann diese Correctur auch derart vornehmen, dass man die Procentmenge berechnet, welche sich aus der Masse der gesammten Metalltheilchen ergibt, in unserem Falle:

$$980 : 0{,}714 = 100 : z,$$

woraus

$$z = 0{,}072.$$

Ergibt sich nun bei der Probe der Halt des Probemehls mit 0,0423, so ist derselbe in Procenten:

$$5 : 0{,}0423 = 100 : x,$$

woraus

$$x = 0{,}846,$$

und der richtige corrigirte Halt demnach:

$$0{,}846 + 0{,}072 = 0{,}918 \text{ Proc.}$$

Nicht selten werden Probemehle zu Haltsbestimmungen übergeben, welche so arm sind, dass durch unmittelbares Probiren derselben auf trockenem Wege kein wägbares Korn erhalten werden würde; solche Substanzen werden vorher getrocknet, dann das Ganze oder ein Theil derselben gewogen, das Gewogene auf einem Sichertrog concentrirt, der gewonnene

angereicherte Schlich gewogen und von diesem zur Probe genommen. Das erhaltene Probenresultat wird unter Angabe der ausgezogenen Menge Concentrationsschlichs und dessen Halts auf das ursprüngliche Rohgewicht umgerechnet, und so in den Haltzettel eingesetzt.

Chemische Arbeiten des Probirers.

A. Auf trockenem Wege.

Sobald man von einer möglichst richtigen Durchschnittsprobe die nöthige Menge eingewogen hat, beginnen die chemischen Arbeiten des Probirers; auf trockenem Wege sind diese:

1) Ein Brennen oder Calciniren.
2) Ein Rösten.
3) Ein Schmelzen und Beschicken.
4) Ein Sublimiren und Destilliren.

Das Calciniren ist ein Glühen der Probesubstanzen mit oder ohne Luftzutritt, wobei entweder nur die Austreibung flüchtiger Körper, wie Wasser und Kohlensäure, oder eine Veränderung des Aggregatzustandes beabsichtigt wird, oder man will hierdurch, wenn man Luft hinzutreten lässt, absichtlich und für die Probe nothwendig, eine Oxydation oder Verbrennung, oder ein Höheroxydiren erzielen. Im ersten Falle geschieht das Glühen in bedeckten Gefässen im Wind- oder Muffelofen, im letzteren Falle in flachen unbedeckten Gefässen in der offen gehaltenen Muffel. (Bestimmung von Hydratwasser, Austreiben von Krystallwasser oder Kohlensäure, Brennen von Spatheisenstein, Veraschung.)

Das Rösten hat entweder bloss eine Oxydation oder gleichzeitig die Austreibung flüchtiger Bestandtheile des Probematerials zum Zwecke; hierbei werden die zu behandelnden Materialien auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher dieselben nicht schmelzen, obwohl eine theilweise Sinterung manchmal nicht zu vermeiden ist. Um diese aber möglichst hintanzuhalten, muss das Rösten in den einschlägigen Fällen bei entsprechend niedriger Temperatur beginnen, und kann die Hitze erst dann nach und nach gesteigert werden, als durch die fortgeschrittene Röstung schwerer schmelzbare oder unschmelzbare Verbindungen entstanden sind.

Die Probe muss auf das Feinste verrieben werden, worauf um so mehr zu sehen ist, als bei dem Rösten decrepitirender Körper, wie Bleiglanz, mechanische Verluste entstehen können; der Sicherheit wegen werden deshalb alle Röstposten bedeckt in den Muffelofen eingetragen und erst dann abgedeckt, wenn sie die darin herrschende Temperatur angenommen haben. Das Rösten geschieht auf den Röstscherben, welche, um eine möglichst glatte Innenfläche zu erzielen, mit fein geriebenem Röthel oder mit Kreide ausgestrichen werden. Auf die so vorbereiteten Scherben wird die gewogene Substanz, 5 bis 10 g, gebracht, mittelst des

Rösthakens gleichmässig ausgebreitet, mit einem umgekehrt aufgesetzten Scherben bedeckt und in die geheizte Muffel eingetragen; je nach dem Grade der Schmelzbarkeit kann die Post tiefer in die Muffel, oder sie darf nur vorn eingesetzt werden, und kann man dann erst nach und nach damit in das Innere der Muffel vorrücken. Wenn die Post auf dem Scherben die Temperatur der Muffel angenommen hat, oder zur Veraschung bestimmte Proben unter dem Deckscherben abgeflammt haben, wird dieser mit einer Kluft abgehoben, und nun bei mehr oder weniger geöffneter Muffelthür ungehindert Luft zutreten gelassen, wobei man zeitweilig die Post vorsichtig mittelst des Rösthakens rührt. Für jeden Fall, auch dann, wenn kein Zusammenbacken der Röstpost zu befürchten ist, wird die Röstpost zeitweilig aus der Muffel herausgehoben, nachdem man vor dem Austragen immer mit einem darüber gestürzten Röstscherben bedeckt hat, erkalten gelassen, in eine Reibschale ausgestürzt, dort möglichst verrieben, wieder auf den Röstscherben zurückgebracht, und dies so oft wiederholt, bis man bei dem neuerlichen Erhitzen nicht mehr die Entwickelung von Dämpfen und keine durch den Geruch wahrnehmbaren Gase beobachtet.

Das Röstgut von Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen enthält aber jetzt ausser freien Oxyden auch einen Antheil von Sulfaten, Arseniaten und Antimoniaten, wie folgendes Beispiel zeigt, bei welchen wir Einfachschwefeleisen als zu röstendes Material annehmen wollen, und worin die auf einander folgenden Veränderungen desselben bei höherer Temperatur und Luftzutritt dargestellt sind.

Rohes Gut: $FeS + 3O = FeO + SO_2$

Röstende Post: $3\,FeO + O = Fe_3O_4$

und im Contact mit der glühenden Röstpost auch:

$$SO_2 + O = SO_3;$$

diese wirkt in zweifacher Weise:

1) $2\,(Fe_3O_4) + SO_3 = 3\,Fe_2O_3 + SO_2$ (oxydirend) und
2) $FeO + SO_3 = FeSO_4$ (sulfatisirend auf neu gebildetes FeO).

Bei weiter fortgesetzter Röstung wird dieses zersetzt, indem:

$$2\,(FeSO_4) = Fe_2SO_6 + SO_2,$$

welches basische Salz nur in sehr hoher Temperatur durch Austreibung der Schwefelsäure als solche zerlegt werden kann.

Um nun diese Zersetzung bei niedrigerer Temperatur durchzuführen, nimmt man die Post heraus, reibt sie in der Reibschale auf, mengt sie mit 20 Proc. ihres Gewichts Holzkohlenpulver, Koks oder Graphit, bringt sie auf ein Häufchen wieder auf den Röstscherben zurück, bedeckt mit dem Deckscherben, und trägt wieder in die Muffel ein, wo bei Rothgluth eine neuerliche Zersetzung eintritt, indem:

$$Fe_2SO_6 + 2\,C = 2\,FeO + SO_2 + 2\,CO \text{ und}$$
$$Fe_2SO_6 + 5\,C = FeS + FeO + 5\,CO,$$

welches regenerirte Schwefelmetall wieder wie vorhin bei abgedecktem Röstscherben geröstet wird, bis aller zugesetzte Kohlenstoff verbrannt ist. Da nun wieder, zwar weniger als das erstemal, aber doch ein Theil Sulfat entsteht, so wiederholt man diese Operation so oft, als abhängig von der Beschaffenheit des Röstguts dieselbe nothwendig wird; es lässt sich weder die nöthige Zeit, noch die Anzahl der wiederholten Röstungen für jeden speciellen Fall angeben, doch wird im Allgemeinen ein zwei- bis dreimaliges Zusetzen von Kohle oder Graphit genügen.

Man nennt nun das Rösten bei blossem Zutritt von Luft ein oxydirendes Rösten, dagegen das bei Zusatz von Kohle oder Graphit und Luftabschluss ein reducirendes Rösten, weil bei ersterem Oxyde und Salze gebildet, bei letzterem die vorher gebildeten Salze zu ihren ursprünglichen Metallverbindungen reducirt werden.

Da nun aber ein, wenn auch sehr geringer Theil (selbst nach dem letzten reducirenden Rösten) an Salzen zurückbleibt, so reibt man die Röstpost schliesslich mit 20 bis 25 Proc. Ammoniumcarbonat zusammen, bringt dieselbe zu einem Häufchen auf den Röstscherben, bedeckt, trägt in die Muffel ein und glüht so lange, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmen lässt. Dies ist das zersetzend-verflüchtigende Rösten, wobei die letzten Antheile Salz in freie Oxyde umgewandelt werden:

$$Fe_2SO_6 + Am_2CO_3 = Fe_2O_3 + Am_2SO_4 + CO_2,$$

und das neu gebildete Ammoniumsulfat entweicht. Bloss Bleioxyd und Wismuthoxyd halten hartnäckig einen Antheil Schwefelsäure zurück.

Das Rösten mit dem Hute wird manchmal vorgenommen, wenn sinternde Substanzen abzurösten sind; man bringt dann die Röstpost zu einem Häufchen auf den Röstscherben, und lässt dieselbe nur so weit zusammenbacken, dass man das Ganze als ein Stück dann auf dem Röstscherben umdrehen und die untere Seite nach oben kehren kann, doch ist diese Röstung nur schwierig exact durchzuführen, und ein schliessliches Aufreiben doch nothwendig, wenn die Röstung vollständig erfolgen soll.

Das Schmelzen. Wird die Temperatur bei dem Behandeln der Probesubstanzen höher gesteigert, so dass dieselben mit oder ohne Anwendung von Flussmitteln oder Zuschlägen aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, so tritt ein Schmelzen ein, wobei sich die neu gebildeten Körper nach ihrer specifischen Schwere sondern. Man unterscheidet:

1) Ein oxydirendes Schmelzen, welches zur Trennung der oxydableren Metalle von jenen Metallen dient, welche weniger Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, wobei die Oxyde theils unter sich verschlacken, theils von den anwesenden Erden verschlackt werden. Die Oxydation geht theils unter dem Einfluss des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft, theils unter dem Einfluss solcher Zuschläge vor sich, welche

leicht den eigenen Sauerstoff abgeben. Das oxydirende Schmelzen findet sowohl in offenen, als auch in bedeckten Gefässen statt.

2) Ein reducirendes Schmelzen, wodurch aus vorhandenen Oxyden unter Zuschlag Kohlenstoff haltender Körper Metalle oder primäre Metallverbindungen dargestellt werden sollen. Hinsichtlich der Reducirbarkeit und der zur Reduction nöthigen Temperatur unterscheiden wir die Metalloxyde in leicht reducirbare und schwer reducirbare; zu den ersteren gehören die Oxyde des Bleies, Wismuths, Kupfers und Antimons, zu den letzteren die Oxyde des Eisens, Mangans, Zinns, Zinks, Nickels und Kobalts. Die Reduction erfolgt unter Bildung von Kohlensäure (bei den leicht reducirbaren) oder Kohlenoxydgas (bei den schwer reducirbaren), welche Gasarten nach ihrer Bildung entweichen. Das reducirende Schmelzen wird nur in bedeckten Gefässen vorgenommen.

3) Ein solvirendes Schmelzen; dasselbe hat entweder die Auflösung der gesammten Schmelzmassen zum Zweck, und dieses ist nur bei den Smalteproben der Fall, oder man beabsichtigt bloss die Auflösung der Erden und einiger Metalloxyde bei gleichzeitiger Ausscheidung anderer Metalle oder Metallverbindungen. Es ist deshalb dieses Schmelzen in den seltensten Fällen ein rein solvirendes, sondern gewöhnlich ein oxydirend solvirendes oder ein reducirend solvirendes, je nachdem zugleich eine Oxydation oder Reduction eines Theils der Probesubstanz beabsichtigt wird. Für diese Art von Schmelzungen dienen offene und geschlossene Probirgefässe.

4) Das präcipitirende Schmelzen dient zur Ausscheidung von Metallen aus ihren Verbindungen mit Schwefel, Antimon und Arsen unter Zuschlag geeigneter Präcipitationsmittel, womit jedoch stets auch ein solvirendes Schmelzen verbunden ist, und werden hierzu nur bedeckte Gefässe angewendet. Bei dem reducirenden und präcipitirenden Schmelzen wird, um eine oxydirende Einwirkung des Sauerstoffs zu verhindern, auf das zur Verwendung gelangte Deckmittel ein Stückchen Kohle aufgelegt, wodurch während des Schmelzens innerhalb des Probirgefässes eine reducirende Atmosphäre erhalten wird. Das bei einer dieser Schmelzungen resultirende Metall oder Lech (Speise) nennt man den König oder *regulus*.

5) Das Saigern; es dient zur Trennung leichtflüssiger Metalle oder Metallverbindungen von den strengflüssigen Gangarten.

6) Das mischende Schmelzen, welches zur Darstellung bestimmter Metalllegirungen angewendet wird.

7) Das Umschmelzen, welches bloss zur Veränderung der Form des zu untersuchenden Probirgutes dient, wobei jeder Luftzutritt abgehalten werden mus.

Die Sublimation und Destillation finden gegenwärtig seltener Anwendung; man wendet hierbei Röhren und Retorten von Thon oder Eisen an.

Beschicken der Proben. Um die vorstehend genannten Schmelzungen zweckentsprechend durchführen zu können, müssen den Probesubstanzen die geeigneten Zuschläge beigemengt, d. h. sie müssen **beschickt werden**, um einestheils die Lösung einzelner Bestandtheile zu einer homogenen Masse, der **Schlacke**, anderntheils die Ausscheidung eines Metalls oder einer Metallverbindung zu bewerkstelligen.

Die **Schlacken** sind Verbindungen der Kieselerde mit den Erden oder Metalloxyden von verschiedener Zusammensetzung und Schmelzbarkeit; hinsichtlich der Menge der in einer Schlacke enthaltenen Kieselsäure, d. i. der **Silicirungsstufe** derselben unterscheidet man hauptsächlich:

Subsilicate,
Singulosilicate,
Bisilicate,
Trisilicate,

und hinsichtlich der an die Kieselerde gebundenen Basen **Metalloxydschlacken** und **Erdenschlacken**. Da der Metallurge überhaupt immer die Aufgabe hat, innerhalb bestimmter, nicht zu überschreitender Temperaturen schmelzbare Verbindungen herzustellen, so ist die Kenntniss der Schmelzbarkeit der Schlacken für denselben von Wichtigkeit, und da nun sowohl die Kieselerde, als auch die Erden und viele Metalloxyde an und für sich unschmelzbar sind, ihre Verbindungen unter einander aber je nach ihrer Zusammensetzung und Mischungsverhältnissen einen verschiedenen Grad der Schmelzbarkeit besitzen, so werden in dem Folgenden die hierüber durch Versuche ermittelten Resultate mitgetheilt.

1) Die einfachen Silicate der Erden sind für sich strengflüssig, und demnach ein derart einfaches Verhältniss zur Erzeugung von Schlacken nicht geeignet; es stehen die Silicate in dieser Hinsicht in folgender Reihe:

die Silicate der

Kalkerde	haben	eine	Schmelztemperatur	von	ca.	2100 bis	2150° C.
Bariterde	„	„	„	„	„	2100 „	2200° „
Talkerde	„	„	„	„	„	2200 „	2250° „
Thonerde	„	„	„	„	„	2400	„

2) Die Silicate der Metalloxyde sind leichtflüssiger, und schmelzen bei einer Temperatur unter und bis 1800° C., selbst bei 1100° C. (Bleioxydsilicat).

3) Die Silicate der Alkalien sind die leichtschmelzigsten.

4) Die Bi- und Trisilicate der Erden sind leichtschmelziger, als die Singulosilicate, und von den ersteren wieder die Trisilicate leichtschmelziger.

5) Doppelsilicate und überhaupt gemischte Silicate sind leichtschmelziger, als die einfachen Verbindungen. **Bodemann** fand als das leichtschmelzigste Silicat das von folgender Zusammensetzung:

$$4\,CS^2 + 3\,AS^2 = 4\,(3\,Ca\,Si\,O_3) + 3\,(Al_2\,Si_3\,O_9),$$

welches in 100 Theilen enthält:

56 Kieselerde,
30 Kalkerde,
14 Thonerde.

Plattner dagegen bezeichnet das Silicat von der Zusammensetzung:

$$CS + AS = 3\,Ca_2\,Si\,O_4 + Al_4\,Si_3\,O_{12}$$

mit einem Gehalt von:

40,1 Kieselerde,
37,2 Kalkerde,
22,7 Thonerde,

und Berthier das Silicat von der Zusammensetzung:

$$CS^2 + AS^2 = 3\,Ca\,Si\,O_3 + Al_2\,Si_3\,O_9$$

mit einem Gehalt von:

57,2 Kieselerde,
26,5 Kalkerde,
16,3 Thonerde

als sehr leichtflüssig, welche sämmtlich bei einer Temperatur unter 2000° C. in vollen Fluss kommen.

Da die Kalkerde und die Thonerde die in der Natur am häufigsten vorkommenden Erden sind, so hat man es auch mit diesen am meisten zu thun, und die Beschickung derart einzurichten, dass Schlacken von einer Zusammensetzung entstehen, welche den oben angegebenen darin nahe kommen.

6) Subsilicate enthalten meistens Metalloxydbasen und sind dann sehr leichtflüssig, Subsilicate der Erden aber strengflüssig.

7) Aluminate, worin die Thonerde als amphoterer Körper die Rolle der Säure übernimmt, sind strengflüssiger, als die Silicate, sowie überhaupt ein grösserer Gehalt an Thonerde die Strengflüssigkeit der Schlacke erhöht.

8) Fertige Silicate schmelzen früher, als neu zu bildende.

Hieraus ergeben sich für das Beschicken die folgenden Regeln:

1) Man erzeuge stets gemischte Silicate, und beschicke mit dem der richtigen Mischung fehlenden Bestandtheil.

2) Durch gleichzeitige Erzeugung von Metalloxydsilicaten mit Alkalisilicaten kann man die Schmelzbarkeit der Erdensilicate befördern.

3) Ein Zuschlag fertiger Silicate wirkt, weil früher schmelzend, auf die zu verschlackenden Bestandtheile auflösend, und erleichtert ebenfalls die Schmelzung.

Kennt man nun die Bestandtheile einer Probesubstanz, so lässt sich nach der folgenden Tabelle [1]) leicht die Menge des nöthigen Zuschlags ermitteln.

[1]) Oesterr. Ztschft. f. Berg- und Hüttenwesen, 1870, S. 15 u. 118.

I. Ein Gewichtstheil Kieselerde erfordert			II. Ein Gewichtstheil Base erfordert		
	Gewichtstheile an Basen			Gewichtstheile an Kieselerde	
Gewthle. Kalkerde . . .	für Singulosilicat	1,82	Ein Gewthl. Kalkerde . .	für Singulosilicat	0,55
„ Bittererde . . .		1,30	„ „ Bittererde . .		0,77
„ Thonerde . . .		1,11	„ „ Thonerde . .		0,90
„ Eisenoxydul . .		2,33	„ „ Eisenoxydul .		0,42
„ Manganoxydul .		2,30	„ „ Manganoxydul		0,43
Gewthle. Kalkerde . . .	für Bisilicat	0,90	Ein Gewthl. Kalkerde . .	für Bisilicat	1,10
„ Bittererde . . .		0,64	„ „ Bittererde . .		1,54
„ Thonerde . . .		0,55	„ „ Thonerde . .		1,80
„ Eisenoxydul . .		1,16	„ „ Eisenoxydul .		0,85
„ Manganoxydul .		1,15	„ „ Manganoxydul		0,86
Gewthle. Kalkerde . . .	für Sesquisilicat	1,21	Ein Gewthl. Kalkerde . .	für Sesquisilicat	0,82
„ Bittererde . . .		0,86	„ „ Bittererde . .		1,15
„ Thonerde . . .		0,74	„ „ Thonerde . .		1,35
„ Eisenoxydul . .		1,55	„ „ Eisenoxydul .		0,64
„ Manganoxydul .		1,54	„ „ Manganoxydul		0,70

Das Beschicken, das ist das Mengen der Probesubstanz mit den Zuschlägen, nimmt man entweder in eigenen Mengkapseln von Metallblech, oder in Reibschalen, oder auf Glanzpapier oder endlich in dem Probirgefässe selbst vor. Die erzeugten Schlacken sollen stets gut geflossen, ganz homogen sein, keine ungeschlmolzenen Stücke oder sonstige mechanische Beimengungen enthalten, endlich darf nichts von den auszubringenden Metallen als Oxyd in der Schlacke gelöst sein.

Die geschmolzenen Proben werden entweder in Ingusse ausgegossen und dann entschlackt, abgeputzt und ausgewogen, oder man lässt sie in den Probirgefässen erkalten, und zerschlägt diese dann mit dem Hammer, wobei man vorsichtig sein muss, um den Metallkönig nicht zu zerschlagen oder zu verlieren, weshalb stets dorthin geschlagen werden muss, wo sich der König befindet.

B. Chemische Arbeiten auf nassem Wege.

Diese Arbeiten sind die folgenden:

1) Die Auflösung.
2) Die Aufschliessung.
3) Das Abdampfen.
4) Das Filtriren.
5) Das Decantiren.
6) Die Präcipitation (Fällung).
7) Das Glühen (Trocknen).
8) Das Messen der Flüssigkeiten und die Maassanalyse.

Die Auflösung bezweckt die Ueberführung eines festen Körpers in den flüssigen Zustand. Mit Ausnahme von in Wasser löslichen Körpern ist diese Auflösung stets eine chemische, d. h. der zu bestimmende Körper ist in der dargestellten Flüssigkeit nicht mehr in jenem Zustande enthalten, den er vor der Auflösung besass, sondern er ist mit dem angewendeten Lösungsmittel eine neue chemische Verbindung eingegangen, und hat nicht nur seine Form und seine früheren Eigenschaften verloren, sondern ganz neue Eigenschaften angenommen.

Der zu untersuchende Körper ist nun, da zu solchen Auflösungen starrer Körper Säuren angewendet werden, als ein Salz darin enthalten.

Durch Anwendung von geringeren oder höheren Temperaturen wird die Auflösung unterstützt, und stets am zweckmässigsten in mit Uhrgläsern, welche mit der Concavseite nach oben aufgelegt werden, bedeckten Glas- oder Porcellangefässen vorgenommen. Körper, welche bei der Auflösung Gase entwickeln und in Folge dessen spritzen, werden in schief gestellten Kolben oder sehr zweckmässig auch in Retorten aufgelöst, deren Hals man zum grössten Theil abgesprengt hat, und die man bei der Auflösung so legt, dass der Bauch der Retorte, sowie auch das übrig gebliebene kurze Stück des Halses nach oben gekehrt sind.

Aufschliessung. Substanzen, welche weder in Wasser noch in Säuren auflöslich sind, müssen durch Schmelzen mit anderen Körpern in eine lösliche Form gebracht werden, welche Operation man das Aufschliessen nennt. Man bedarf hierzu bloss der Salze der Alkalien (Natriumkaliumcarbonat, Kalibisulfat), seltener der Flusssäure (Flussspath), und wird dasselbe am zweckmässigsten in grösseren Platintiegeln theils über dem freien Feuer einer Lampe, theils derart vorgenommen, dass man den bedeckten Platintiegel in eine Kelchtutte einsetzt, deren Boden man mit etwas gebrannter Magnesia bedeckt, und den Zwischenraum zwischen den Tiegelwänden und den Wänden der Tutte mit derselben ausgefüllt hat, worauf man die Tutte bedeckt und das Schmelzen in einem Windofen vornimmt.

Das Gemenge im Tiegel muss vollständig geflossen sein; wird diese Schmelzung über einer Gas- und Spirituslampe vorgenommen, so kann

man sich durch Abheben des Deckels überzeugen, ob das Schäumen aufgehört hat und die Masse klar und ruhig fliesst. Man stellt dann die Flamme ab, lässt abkühlen, reinigt den Tiegel an den Aussenseiten, bringt die Schmelze durch Aufgiesen heissen Wassers zum Erweichen, und spült alles sauber in eine bereitgehaltene reine Porcellanschale; die letzten Antheile der geschmolzenen Masse, welche dem Aufweichen durch Wasser widerstehen, kann man mit einigen Tropfen Säure zur Lösung bringen, indem man den Tiegel nach Zusatz derselben mit einem Uhrglase bedeckt und dann ebenfalls auswäscht. Für den letzteren Fall muss man jedoch gewiss sein, dass man durch den Säurezusatz keine Fällung hervorruft.

Abdampfen. Man bedarf zumeist der klaren Lösung und berücksichtigt in vielen Fällen den ungelöst gebliebenen Rückstand nicht. Um sicher zu sein, aus der in der einen oder anderen Art erhaltenen Lösung alles Unlösliche, nicht zur Probe Gehörige entfernt zu haben, ist in den meisten Fällen ein Abdampfen der Lösung erforderlich, womit zugleich aller Ueberschuss etwa zugesetzter Säure entfernt wird. Das Abdampfen geschieht entweder nur bis zu einer bestimmten Concentration oder bis zur völligen Trockne; anfangs kann dasselbe über freiem Feuer oder im Sandbade vorgenommen werden, gegen Ende zu aber empfiehlt es sich, die Flüssigkeit über einem Wasserbade zur Trockne zu bringen, um alle durch Spritzen, Stossen entstehenden möglichen Verluste zu vermeiden.

Das Abdampfen wird gewöhnlich in Porcellanschalen vorgenommen, wobei man die Schale mit einem entsprechend grossen Uhrglase bedeckt halten kann; gegen Ende des Abdampfens ist es gut, die Masse mit einem Glasstabe zu rühren, bis sie staubige Trockne erreicht hat, worauf man den Rückstand in reinem oder angesäuertem Wasser aufnimmt, absetzen lässt, und, um die unlöslichen Bestandtheile abzuscheiden, filtrirt.

Filtration. Für Filtrationen überhaupt empfiehlt es sich, gutes, möglichst wenig Asche hinterlassendes Filtrirpapier zu verwenden. Als Regeln bei dem Filtriren hat man zu beachten, dass das Filter nie über den Rand des Trichters herausrage und überall genau an die Wände desselben anpasse, weshalb geschnittene Filter in Trichtern, deren Winkel mehr als 60 Grad beträgt, entsprechend geöffnet werden müssen, was sich leichter zeigen, als beschreiben lässt. Die Filter werden dann eingesetzt, mit Wasser angefeuchtet, dieses abtropfen gelassen, und der Trichter in das Filtrirgestell gebracht; darüber wird das Glas mit dem wohl abgesetzten Niederschlag nach und nach derart entleert, dass man die klare überstehende Flüssigkeit stets zuerst auf das Filter bringt, ohne den Niederschlag aufzurühren, wobei man immer einen Glasstab an den Rand des die zu filtrirende Flüssigkeit enthaltenden Gefässes hält, und den Glasstab gegen eine Seite des Filters, nie gegen die Mitte desselben gerichtet hält, um jeden Verlust durch Verspritzen zu verhüten. Das Filter wird nie mehr als etwa zu $^3/_4$ voll gefüllt und immer vorher

ablaufen gelassen, ehe man wieder nachgiesst. Das Filtrat wird in einem passenden Gefäss derart aufgefangen, dass die Flüssigkeit an der Wand desselben herabläuft und nicht frei herabfällt, weil hier ebenfalls durch Verspritzen Verluste entstehen können; zu diesem Zweck stellt man das zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäss so unter den Trichter, dass sein Hals an die innere Wand des untergestellten Gefässes anliegt. Ist es zulässig, die Flüssigkeit heiss zu filtriren, so thue man dies, da heisse Flüssigkeiten besser filtriren, als kalte; es kann dies jedoch im Allgemeinen nur dann geschehen, wenn der Niederschlag oder Rückstand, welcher geschieden werden soll, nicht feinpulverig, sondern flockig oder körnig ist. Das Gefäss, aus welchem die zu filtrirende Flüssigkeit ausgegossen werden muss, wird an der Stelle, über welche der Ausguss geschieht, mit einer dünnen Talgschicht befettet, wodurch vermieden wird, dass sich bei dem Ausgiessen einzelne Tropfen an die Aussenseite des Gefässes hinüberziehen, und die Flüssigkeit dann leichter in das Glas zurückläuft.

Filtriren unter Absaugen der Flüssigkeit. Das Filtriren ist eine der langwierigsten Arbeiten des Probirers; zur Beschleunigung dieser Operation wird neuerer Zeit mit Vortheil ein Verfahren angewendet, wobei man den unterhalb des Filters befindlichen, zur Aufnahme des Filtrats bestimmten Raum gegen aussen hermetisch verschliesst, die Luft darin jedoch verdünnt, so dass die äussere Atmosphäre bei dem Bestreben der Herstellung des Gleichgewichts zwischen der inneren und äusseren Luftsäule die die beiden Luftsäulen trennende zu filtrirende Flüssigkeit durch das Filter drückt.

Hauptsächlich hier, wo die Filtration unter Anwendung eines gewissen Druckes vorgenommen wird, ist es nöthig, dass das Filter überall möglichst genau an den Trichterwänden anliegt, und um ein Durchreissen des Filters in der Spitze zu verhüten, wird in den hierzu bestimmten Filtrirtrichter ein hierfür eigens angefertigtes, in die Spitze des Trichters genau passendes, kleines Trichterchen aus Platinblech eingesetzt, das bloss etwa 1 cm hoch ist, und das eigentliche Filter an der Spitze genau umschliesst.

Eine zu diesem Zwecke dienende leicht zusammenzustellende Vorrichtung besteht aus zwei Flaschen von etwa 5 Liter Inhalt, deren jede am Boden einen Tubulus besitzt, die mit durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, und in deren Bohrungen Verbindungshähne von Messing luftdicht eingedreht werden; die nach aussen mündenden Röhrentheile dieser Hähne werden durch einen etwa 3 m langen Kautschukschlauch mit einander verbunden, und die beiden Hälse der Flaschen durch Kautschukstopfen geschlossen, in deren Durchbohrung ein kurzes, einmal rechtwinklig abgebogenes Glasrohr eingesetzt wird. Von diesen beiden Flaschen dient stets die eine als Aspirator, und um sie zu diesem Behufe beide gleich leicht benutzen zu können, ist es gut, wenn sie gleich weite Hälse haben, so dass man bei dem Gebrauche bei dem Wechseln der Flaschen auch bloss die Stopfen zu wechseln braucht, ohne den Schlauch

von dem Glasrohr abziehen zu müssen, um continuirlich fortarbeiten zu können. Die als Aspirator dienende Flasche ist mittelst eines etwa 1 m kürzeren Gummischlauches als der erst erwähnte mit einem dickwandigen Filtrirkolben in Verbindung gebracht, in dessen Hals ein doppelt durchbohrter Kautschukpfropf eingepasst ist; in die eine Bohrung desselben ist ein kurzes, einmal unter einem stumpfen Winkel nach aufwärts abgebogenes Glasrohr eingesetzt, das den Kolben durch den Kautschukschlauch mit dem Aspirator verbindet und gleich unter dem Pfropfen endigt, in die andere Bohrung wird der mit langer Röhre versehene Filtrirtrichter so eingesetzt, dass das Rohr 6 bis 7 cm unter den Kautschukstopfen reicht.

Wird nun — überall eine luftdicht schliessende Verbindung vorausgesetzt — die eine Flasche bei geschlossenem Hahn mit Wasser gefüllt, und auf ein Gestell über den Filtrirkolben gebracht, während der vorgerichtete Filtrirkolben auf einem Tische unter dem Aspirator, und daneben oder etwa unter dem Tische die andere Flasche aufgestellt wird, bringt man dann die zu filtrirende Flüssigkeit in das Filter und öffnet den Hahn des Aspirators, so fliesst Wasser aus demselben durch den längeren Kautschukschlauch in die untere Flasche; hierdurch wird Luft aus dem Filtrirkolben angesogen, die Luft darin also verdünnt, und in Folge des Drucks der äusseren Luft auf den Flüssigkeitsspiegel im Filter die Filtration beschleunigt, beziehentlich die Flüssigkeit unter dem der Luftverdünnung entsprechenden Druck abgesogen. Die unten befindliche Flasche dient bloss als Sammelgefäss für das ablaufende Wasser, und hat sich die obere als Aspirator dienende Flasche entleert, so werden die Hähne geschlossen, die Kautschukstopfen beider Flaschen gewechselt, und nun die gefüllte Flasche obenauf gestellt, wo nach Oeffnen der Hähne die Operation fortgesetzt werden kann.

Da die Raschheit des Filtrirens von dem Grade der Luftverdünnung, also von der Grösse des Aspirators abhängig ist, so empfehlen sich grössere Flaschen besser zur Verwendung als kleinere.

Bei dem Filtriren in dieser Weise kann das Filter bis fast zum Rande gefüllt werden; nach beendeter Filtration wäscht man durch vorsichtiges Aufgiessen von Wasser bis über den Filterrand, wodurch der an den Filterwänden fest haftende Niederschlag nicht aufgerührt wird, doch darf man bei diesem drei- bis viermal zu wiederholenden Auswaschen nicht die Spritzflasche anwenden, sondern man giesst aus einem Gefäss (Becherglas) mit Ausguss, indem man das Wasser an den Wänden des Trichters langsam herablaufen lässt.

Bequemere, aber complicirtere Saugvorrichtungen sind die Wasserluftpumpen [1]).

Decantation. Ist der Rückstand oder ein Niederschlag in der abzufiltrirenden Flüssigkeit schwer, und setzt er sich rasch und gut ab,

---

[1]) Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Anal., 6. Aufl., 1871, S. 97. Ztschft. f. anal. Chem., Bd. 2, S. 359, und Bd. 4, S. 46.

so kann man zur Ersparung des zeitraubenden Filtrirens eine Decantation vornehmen, was mit der gehörigen Vorsicht und so oft wiederholt werden muss, bis sich in dem zuletzt abgegossenen Waschwasser keine Spur des oder der in der abdecantirten Flüssigkeit enthaltenen Körper nachweisen lässt. Man braucht aber hierzu viel mehr Waschwasser, als bei dem Filtriren, und der Sicherheit wegen muss man die abdecantirten Flüssigkeiten $^1/_2$ Tag ruhig stehen lassen, um sich zu überzeugen, dass nichts von dem zu trennenden festen Körper mitgegangen ist; man nimmt demnach diese Operation im Allgemeinen nicht gern und nur dann vor, wenn es sich nicht um das Filtrat, sondern um den festen Körper handelt, welchen man schliesslich direct in das Gefäss spült und darin trocknet oder glüht, in welchem er dem Gewichte nach bestimmt werden soll.

Das Aussüssen. Der bei der Filtration auf dem Filter verbliebene Rückstand muss nun, um von den aus dem Filtrate noch anhaftenden fremden Stoffen befreit zu werden, gehörig gewaschen werden, welche Operation man das Aussüssen nennt, und die mit Spritzflaschen vorgenommen wird. Auch hier muss man die aufgespritzte Waschflüssigkeit allemal erst ablaufen lassen, bevor neue nachgespritzt wird; kann man sich hierzu heissen Wassers bedienen, so ist dies aus dem bereits angegebenen Grunde vorzuziehen und muss bei dem Aussüssen hauptsächlich darauf gesehen werden, dass man den Wasserstrahl nicht direct auf die im Filter befindliche Substanz führe, um nicht dadurch etwas vom Filter zu spritzen, sondern man richte den Strahl immer auf eine leere Stelle an der Seite des Filters, und weiter ist nothwendig, dass der ganze zum Theil an den Seiten des Filters haftende Niederschlag nach und nach in die Spitze des Filters zusammengewaschen werde. Der darüber stehende weisse Rand des Filters darf nichts von dem Filtrat mehr zurückhalten, und die abtropfende Flüssigkeit muss auf Platinblech ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampfen; dann erst ist das Aussüssen beendet.

Präcipitation. Unter Fällung oder Präcipitation versteht man die Ueberführung eines in gelöstem Zustande befindlichen Körpers in unlösliche Form, um denselben entweder einer Gewichtsbestimmung zuzuführen oder aus der Lösung abzuscheiden, wenn er bei Bestimmung eines zweiten darin gelösten Körpers hinderlich wäre. Wo möglich geschehen die Fällungen in Bechergläsern, aus welchen sich die Niederschläge am besten auf ein Filter waschen lassen; das Präcipitat wird durch Filtriren oder Decantiren von der Flüssigkeit, worin es suspendirt war, nach erfolgtem Absetzen getrennt.

Glühen (Trocknen) der Niederschläge. Die der Gewichtsbestimmung zuzuführenden Niederschläge werden nach gehörigem Auswaschen auf dem Filter getrocknet und, wenn es möglich ist, geglüht, bevor sie zur Wage gebracht werden; solche Körper, die ein Glühen nicht vertragen, müssen auf Filtern filtrirt und getrocknet werden, welche vor

dem Filtriren schon getrocknet und gewogen wurden, und muss dieses Trocknen in dem entsprechenden Trockenapparat und bei derselben Temperatur geschehen, bei welcher später das Filter sammt Inhalt getrocknet werden soll. Dieses Trocknen geschieht so lange, bis zwei aufeinander folgende Wägungen übereinstimmen, wobei die Wägung gewöhnlich in zwei auf einander gelegten, durch eine Metallspange zusammengehaltenen, genau tarirten Uhrgläsern vorgenommen wird; nach Abzug des vorher bestimmten Filtergewichts erhält man das Gewicht des Filterinhalts.

Können die Niederschläge geglüht werden, so wird dies in Platin- oder Porcellantiegeln vorgenommen; wenn möglich, wendet man die ersteren an. Man verfährt am besten, wenn man den Niederschlag vom Filter trennt, und letzteres zuerst verascht, bevor man den Inhalt des Filters dazubringt und ausglüht. In dieser Absicht nimmt man das wohl getrocknete Filter aus dem Trichter, legt ein Blatt Glanzpapier vor sich auf den Tisch, lockert durch vorsichtiges Drücken des Filters den Inhalt darin, so dass er sich loslöst, schüttet denselben auf das Glanzpapier aus, entfernt durch leises Drücken und Reiben die noch anhaftenden Theile von dem Papier, giebt sie zu den früheren, und stürzt über die Stückchen oder das Pulver einen grösseren Glastrichter; das leere Filter faltet man lose zusammen, giebt es in den vorher tarirten Glühtiegel und verascht dasselbe darin, indem man den Tiegel in geneigter Lage auf ein Drahttriangel über die Lampe setzt. Nach Veraschung des Filters lässt man den Tiegel auskühlen, stellt ihn dann auf ein zweites Blatt Glanzpapier, schüttet das auf dem ersten Blatt befindliche Pulver und Stückchen in den Tiegel, kehrt etwa haften gebliebene Stäubchen mit einem kleinen, feinen Pinsel nach, setzt den Tiegel über die Lampe, bedeckt ihn und glüht.

Oder man bringt den Inhalt des Filters über Glanzpapier sogleich in den Tiegel, bedeckt denselben, glüht aus, lässt im Exsiccator auskühlen, und verascht indess das Filter auf dem Deckel, bringt dann die Asche in den Tiegel, und glüht diesen bedeckt noch eine kurze Zeit, worauf man im Exsiccator auskühlen lässt und wägt.

Maassanalyse. Die volumetrische oder Maassanalyse hat bereits eine derartige Ausdehnung und Vervollkommnung erfahren, dass sie als ein selbstständiger und integrirender Bestandtheil der analytischen Chemie zu betrachten ist, und nicht nur für Zwecke des Handels und der Gewerbe, sondern auch für wissenschaftliche Arbeiten, wie die Gewichtsanalyse, benutzt wird. Auch in der Hüttentechnik haben diese Bestimmungsmethoden Anwendung gefunden, und sind einzelne derselben derart scharf, dass sie bei den Haltsermittelungen den durch die Gewichtsanalyse gefundenen Resultaten gleich stehen, andere aber, wenn sie auch nicht dieselbe Genauigkeit nachweisen, so kommen sie doch den Gewichtsbestimmungen derart nahe, dass sie den Metallurgen bei seinen Untersuchungen befriedigen. Methoden, welche weniger genaue Angaben

liefern oder noch nicht in Anwendung gekommen sind, werden hier nur kurz oder bloss das Princip derselben angegeben werden.

Die Maassanalyse hat vor den gewöhnlichen docimastischen Proben den Vorzug, dass sie die immer genaueren Resultate oft in viel kürzerer Zeit zu erhalten zulässt, und ausserdem, weil ein Bedeutendes an Brennstoff erspart wird, stellt sich die Durchführung derselben viel billiger; sie bedarf jedoch einiger besonderer Apparate, welche wir bereits kennen gelernt haben.

Die Maassanalyse beruht auf der Bestimmung eines in Lösung befindlichen Körpers aus dem Volumen dieser Lösung durch das Volumen eines anderen gelösten Körpers, welcher mit ersterem eine bestimmte, vorher gekannte Reaction hervorruft, und dessen Wirkungswerth (Titre) pro Volumseinheit bekannt ist.

Demzufolge ist die erste Bedingung für die richtige Durchführung der Maassanalyse die genaue Ermittelung des Wirkungswerthes des Reactivs, welcher bei nicht unverändert sich erhaltenden Lösungen stets dann wieder von Neuem bestimmt werden muss, wenn es in Gebrauch genommen wird.

Die titrirten Flüssigkeiten, d. i. solche, deren Wirkungswerth vor Vornahme der Proben genau festgestellt sein muss, werden derart dargestellt, dass man entweder:

1) Eine genau gewogene Menge eines festen Körpers in Lösung bringt, und diese dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, so, dass man im Vorhinein den Wirkungswerth einer Volumeinheit der dargestellten Lösung gegenüber dem zu prüfenden Körper kennt; man löst dann soviel Gramme der Substanz zu 1 Liter auf, dass dieselben gleich sind dem Atomgewicht des Körpers, und solche Lösungen nennt man normale oder Normallösungen, und jene, die nur die einem Zehntel Atomgewicht entsprechende Anzahl Gramme gelöst enthalten, nennt man Zehntel-Normallösungen. Eine nachträgliche Bestimmung des Titers solcher Lösungen ist dann, wenn sie mit Beobachtung aller Vorsichten hergestellt wurden, eigentlich nicht mehr nöthig, obwohl es sich allemal empfiehlt, sich von der Richtigkeit des Titers zu überzeugen. Oder:

2) Man stellt sich durch Auflösen einer ungewogenen, aber der gewünschten Concentration der Lösung entsprechenden Menge eine empyrische Lösung dar, deren Wirkungswerth man nachträglich ermittelt, indem man gemessene Mengen dieser Lösung auf genau gemessene Volumina eines gelösten Körpers wirken lässt, deren Inhalt an zu bestimmender Substanz man kennt, und zu deren Bestimmung die empyrische Lösung überhaupt dienen soll.

Die Beendigung der maassanalytischen Prüfungsmethoden lässt sich erkennen:

1) Entweder bloss durch eine Farbenveränderung der geprüften Lösung, oder:

2) Durch eine auffallende Einwirkung der geprüften Lösungen auf eine dritte zugesetzte Substanz. Die nach einer dieser beiden Arten vorgenommenen Bestimmungen sind entweder Oydations- oder Reductionsanalysen, und der dritte zugesetzte Körper heisst Indicator.

3) Dadurch, dass durch weiteren Zusatz der Reactivflüssigkeit zu der zu prüfenden Lösung kein Niederschlag mehr entsteht; solche Bestimmungen nennt man Fällungsanalysen. Immer aber giebt sich die Beendigung der Untersuchung, die Endreaction, durch eine augenfällige Erscheinung zu erkennen, und aus dem verbrauchten Volum der Reactivflüssigkeit von bekanntem Wirkungswerth wird der gesuchte Halt durch Rechnung gefunden.

Verfassung der Probenscheine und Werthberechnung.

Sind die Proben richtig ausgeführt, die Resultate ermittelt und in das Probenbuch eingetragen, so werden dieselben in die Probenscheine eingesetzt, und dieser der betreffenden Behörde eingesendet; ein Gleiches geschieht von dem Gegenprobirer (Gegenhändler).

Die zwischen beiden Proben sich ergebenden Differenzen werden innerhalb bestimmter Grenzen ausgeglichen, bei Posten aber, wo sich nicht ausgleichbare Probenresultate finden, die betreffenden Rubriken ausgelassen, und einem dritten Probirer, dem Schiedsprobirer, die Probe vorzunehmen angeordnet, dessen Resultat sodann mit den früheren verglichen, und mit dem zunächst übereinstimmenden in Ausgleich gebracht wird. Nach den in der Probenausgleichstabelle angesetzten, ausgeglichenen Metallhälten wird dann der Probenschein sammt Werthberechnung ausgefertigt, und nach Auszahlung des darin angesetzten Betrages übergehen die betreffenden Posten in das Eigenthum der Hütte.

Die bei der Pribramer Blei- und Silberhütte für diese Arbeiten gebräuchlichen Formularien sind in dem Folgenden angeschlossen.

Probenschein

über die am (Datum) von .... (Einlösungspartei) .....
bei der k. k. und gewerkschftl. Silberhütte zu Pribram zur Einlösung gelangten (Erze etc.).

Post Nr.	Bezeichnung des Probengutes	Halt in % an				
		Ag	Pb	Zn	Fe	Cu

Probenausgleichstabelle

über die zur k. k. und gewerksch. Silberhütte zu Pribram im Monate .... von ..... eingelieferten .....

Post Nr.	Bezeichnung der liefernden Partei und der gelieferten Post	Nassgewicht des Erzes etc.		Nässegehalt	Trockengewicht des Erzes etc.		Abgegebener Halt der k. k. Probirbeamten									Ausgleich der vorstehenden differenten Metallhälte		
							(Probirer)			(Gegenprobirer)			(Schiedsprobirer)					
		Mt. Ctr.	Kilo	%	Mt. Ctr.	Kilo	Ag	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn

Probenschein sammt Werthberechnung für Silber (Blei).

Post Nr.	Bezeichnung der Lieferung	Nassgewicht		Nässegehalt	Trockengewicht		Halt an			Silberinhalt		Tarif für 1 Kilo Silber [1]		Geldbetrag		Zuschlag für				Summe des Werthes		Abzug für				Freier Geldwerth	
							Ag	Zn über 5 %																			
		Mt. Ctr.	Kilo	%	Mt. Ctr.	Kilo				fl.	kr.	fl.	kr.	fl.	kr.	fl.	kr.	fl.	kr.	fl.	kr.	fl.	kr.	fl.	kr.	fl.	kr.

[1]) Eventuell für 100 Kilo Blei.

Specieller Theil der Probirkunde.

Brennmaterialien.

Die Brennmaterialien gelangen bei der Hütte entweder in rohem Zustande (Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle) oder in verkohltem Zustande (Holzkohle, Torfkohle, Koks) zur Verwendung; erstere brennen bei vollem Luftzutritt mit Flamme, letztere flammen auch bei vollem Luftzutritt nicht.

Das Holz besteht im lufttrockenen Zustande im Durchschnitt aus 18 bis 20 Procent hygroskopischen Wassers und 80 bis 82 Procent fester Holzmasse; in letzterer ist aber ebenfalls Wasserstoff und Sauerstoff und zwar nahezu in jenem Verhältniss vorhanden, in welchem sie Wasser bilden. Bei dem Trocknen des Holzes in einer über dem Siedepunkt des Wassers gelegenen Temperatur (120° C.) gibt das Holz sein hygroskopisches Wasser ab, und ist dann nahe aus 50 Proc. Kohlenstoff inclusive Aschengehalt und 50 Proc. chemisch gebundenen Wassers zusammengesetzt; solches Holz nennt man gedarrtes Holz. Der Aschengehalt des Holzes beträgt kaum über ein Procent.

Der Torf schwankt sehr in seiner Zusammensetzung; der Wassergehalt im lufttrockenen Zustande beträgt im Durchschnitt noch 25 Proc. neben 75 Proc. fester Torfmasse nebst Aschenbestandtheilen. (Nach Karsten variirt der Wassergehalt des lufttrockenen Torfes zwischen 25 bis 50 Proc.) Der Aschengehalt schwankt zwischen 1 bis 30 Proc. Die feste Torfmasse des gedarrten Torfs besteht im Durchschnitt aus 38 Proc. Wasser, 2 Proc. Wasserstoff und 60 Proc. Kohlenstoff.

Die Braunkohle ist nahezu gleich dem Torfe zusammengesetzt; der Aschengehalt derselben ist mitunter sehr bedeutend, im Durchschnitt nicht unter 5 und seltener über 10 Proc. Der Wassergehalt der frischen Braunkohle kann bis 50 Procente betragen, der der lufttrockenen Braunkohle jedoch ist meistens nicht über 20 Proc. Im Durchschnitt ist die Braunkohle je nach ihrer Structur zusammengesetzt aus:

48 bis 60 Proc. Kohlenstoff,
1 „ 3 „ Wasserstoff,
31 „ 17 „ chem. geb. Wasser und
20 „ hygroskopischem Wasser.

Die Steinkohle hat nach Art ihrer Structur und nach ihrem Alter eine verschiedene Zusammensetzung; im Durchschnitt enthält:

Sandkohle	77	Proc. Kohlenstoff,	5	Proc. Wasserstoff,	18	Proc. Sauerstoff.
Sinterkohle	83	„ „	5	„ „	12	„ „
Backkohle	87	„ „	5	„ „	8	„ „
Anthracit	95	„ „	3	„ „	2	„ „

Der Gehalt an hygroskopischem Wasser stellt sich bei

Sandkohlen mit 23 Proc.
Sinterkohlen „ 16 „
Backkohlen „ 13 „
Anthracit „ 7 „

heraus; der Aschengehalt besserer Steinkohlensorten beträgt seltener viel über 5 Proc.

Die Holzkohle besteht im Durchschnitt aus 97 Proc. Kohlenstoff und 3 Proc. Aschenbestandtheilen; der Gehalt an hygroskopischem Wasser ist verschieden und abhängig von ihrer Porosität und der Länge der Zeit ihrer Aufbewahrung. Aus 100 Gewichtstheilen lufttrockenen Holzes werden im Durchschnitt 20 bis 22 Gewichtstheile Holzkohle gewonnen.

Die Torfkohle enthält zwischen:

34 bis 86 Proc. Kohlenstoff,
10 „ Wasser und
56 „ 4 „ Asche;

bei langsamer Verkohlung geben 100 Gewichtstheile Torf etwa 25 Thle. Torfkohle.

Braunkohlenkoks. Dieselben finden, da sie meist nur mürbe und bröcklige, oder nur Sandkoks sind, gegenwärtig noch keine Anwendung, und bleibt es der Zukunft vorbehalten, aus Braunkohlen durch Beimengung eines geeigneten Bindemittels feste und brauchbare Koks zu erzeugen. Die aschenärmeren Braunkohlen liefern 40 bis 50 Proc. Koks.

Steinkohlenkoks. Diese zerfallen, abhängig von der chemischen Constitution der Steinkohle, hinsichtlich ihres äusseren Habitus in Sand-, Sinter- und Backkoks, wie auch eben schon die Steinkohlen nach dem Product, das sie bei der Verkokung geben, benannt werden.

Es ist aus der Praxis erwiesen, dass die Eigenschaft, feste und geflossene Koks zu geben, abhängig ist von dem Verhältniss, in welchem Sauerstoff und Wasserstoff in den Steinkohlen sich vorfinden; je mehr freien Wasserstoff, d. i. solchen, welcher über die nöthige Menge Sauerstoff vorhanden ist, als sich zu Wasser gebunden berechnet, eine Steinkohle besitzt, um so besser bäckt dieselbe. Die Steinkohlenkoks bestehen im Allgemeinen aus:

85 bis 93 Proc. Kohlenstoff,
5 „ 3 „ Aschenbestandtheilen und
10 „ 5 „ hygroskopischem Wasser;

der Aschengehalt erreicht aber auch häufig über 10, manchmal selbst über 20 Proc.

Bei **Untersuchung der Brennmaterialien** beginnt man mit der folgenden vorläufigen, für die Praxis wichtigen Prüfung: Man wirft einige Kilo bis auf etwa Eigrösse zerkleinten Brennstoffs in einen Windofen, in welchem bereits Feuer angemacht ist und beobachtet, ob sich das Brennmaterial leicht oder schwer entzündet, ob dasselbe leicht zerspringt, ob die Flamme russt, ob es mit ruhiger oder prasselnder, langer oder kurzer Flamme, ob mit oder ohne Geruch verbrennt, u. s. w. Es lassen sich schon aus diesen Beobachtungen Schlüsse auf die Verwendbarkeit des Brennstoffs machen.

Die Prüfungen auf die weiteren Eigenschaften des Brennmaterials zerfallen in:

1) Die Untersuchung auf den Aschengehalt.
2) Die Untersuchung auf den Wasser-(Feuchtigkeits-)gehalt.
3) Die Bestimmung der Kohlenausbeute.
4) Die Bestimmung der Koksausbeute.
5) Die Bestimmung des absoluten und pyrometrischen Wärmeeffectes.
6) Die Untersuchung auf die Gasgiebigkeit der Steinkohlen.
7) Die Untersuchung auf den Schwefelgehalt der Steinkohlen und Koks.
8) Die Bestimmung des Aequivalents fossiler Brennstoffe gegenüber einem Cubikmeter Holz.

Bestimmung des Aschengehaltes. 5 bis 10 g gröblich zerkleintes Brennmaterial werden abgewogen, auf einen Röstscherben gebracht, dieser mit einem zweiten Röstscherben bedeckt, und so in die rothglühende Muffel eingetragen; sobald das Brennmaterial im Scherben abgeflammt hat, wird der Deckscherben abgehoben und der Brennstoff bei ungehindertem Luftzutritt verbrannt, indem man zuletzt die Temperatur steigert. Die Asche wird nach erfolgtem Auskühlen auf die Wage gebracht und gewogen.

Genauer kann man den Aschengehalt ermitteln, wenn man fein gepulverte Brennstoffe (Steinkohlen) in einem Platin- oder Porcellantiegel

verbrennt. Um zu erkennen, ob sich noch kohlige Theile in der Asche befinden, befeuchtet man dieselbe mit Alkohol und rührt mit einem Platindraht um, wobei sich Kohlentheilchen unterscheiden lassen. Man brennt den Alkohol dann ab, und verascht weiter.

Grössere Differenzen bei Aschenbestimmungen ergeben sich nach Muck nur dann, wenn die Kohle viel Schwefel und wenig Kalk enthält, weil dann veränderliche Mengen Schwefel verflüchtigt werden, während Kalk die Schwefelsäure zurückhält. Der Trockenheitsgrad der Steinkohlen ist ohne Einfluss bei lufttrockener Kohle, da bei einem Aschengehalt von 5 Proc. in der trockenen Kohle bei 2 bis 5 Proc. Feuchtigkeit die Differenzen in den Aschenbestimmungen nur 0,1 bis 0,26 Proc. betragen. Lufttrockene Kohlen enthalten 1 bis 2 Proc. Feuchtigkeit; bei mehr Feuchte und höherem Aschengehalt werden diese Differenzen bedeutender.

Hat man keinen Muffelofen, um die Aschenprobe in der vorhin angegebenen Art durchzuführen, so kann man den Aschengehalt auf folgende Weise bestimmen. Ein Kilo fein gespaltenes Buchenholz, dessen Aschengehalt man ein- für allemal ermittelt, wird in einem Windofen, nachdem man den Rost und Aschenfall desselben gereinigt hat, angezündet, und nach und nach 3 bis 5 Kilo des zu untersuchenden Brennstoffs in das Feuer nachgetragen und verbrannt. Nach Ausgehen des Feuers und Auskühlen wird die Asche aus dem Aschenfall und dem Roste sorgfältig mit einer Federfahne oder einer Hasenpfote zusammengekehrt und gewogen; der Aschengehalt des Buchenholzes wird in Abzug gebracht. Diese Methode giebt ganz gute Resultate, wenn mit der nöthigen Sorgfalt verfahren wird.

Bestimmung des Wassergehaltes (Feuchtigkeitsgehaltes). Man tarirt einen etwas grösseren Porcellantiegel auf der Wage genau ab, füllt denselben zu $^2/_3$ mit dem gröblich gepulverten Brennmaterial, wägt wieder, um das Gewicht des zur Probe verwendeten Brennstoffs zu erfahren, und trägt in ein Luftbad ein, in welchem man eine Temperatur von 110 bis 120° C. erhält. Man trocknet durch 1 bis 2 Stunden, nimmt sodann den Tiegel heraus, lässt in einem Handexsiccator auskühlen und trägt in diesem zur Wage, wägt ab, und notirt das Gewicht. Hierauf wird wieder längere Zeit getrocknet und wieder gewogen, und dies so oft wiederholt, bis zwei auf einander folgende Wägungen gleiche Resultate geben; der Gewichtsverlust gibt den hygroskopischen Wassergehalt der eingewogenen Brennstoffmenge an. Man wählt zur Probe möglichst gleiches und feineres Korn, da grobe und ungleiche Körner auch ungleiche Resultate geben.

Bestimmung der Kohlenausbeute. Man wägt einen Holzwürfel oder Prisma genau ab und packt denselben in einen Tiegel in Holzkohlenpulver so ein, dass seine Ecken und Kanten nirgend mit den Tiegelwänden in Berührung stehen, füllt sodann denselben mit Holzkohlenpulver voll, setzt einen Deckel auf, lutirt, und trägt in einen

Windofen ein, dessen Register alle mit Thon verschmiert sind, um den Luftzug möglichst zu hemmen. Hierauf füllt man den Ofen mit Kohlenklein, welches dicht liegt und eine lebhafte Verbrennung nicht zulässt, und zündet von oben an. Man lässt das Feuer nach unten sich ausbreiten, belässt durch 6 bis 7 Stunden in dieser Gluth und steigert dann nur langsam die Temperatur, indem man zuerst den Thon von den Fugen der Register abkratzt, und diese dann nach und nach öffnet. Die Verkohlung dauert etwa 10 Stunden; Kohlenklein wird, wenn nöthig, nachgetragen. Man lässt das Feuer niedergehen, die Tiegel auskühlen, schlägt dieselben dann auf, nimmt die Kohle heraus und reinigt sie mit einem stärkeren Haarpinsel von anhängendem Kohlenstaub; man wägt hierauf sogleich. Der auf der Kohle haftende Staub darf nicht weggeblasen werden.

Rascher bestimmt man das Kohlenausbringen durch Erhitzen des gewogenen Brennstoffs in einer bedeckten Tutte bis zur Rothgluth; sobald die Probe abgeflammt hat, lässt man bei Luftabschluss erkalten und wägt. Bei dieser schnelleren Verkohlung fallen die Resultate geringer aus.

Bestimmung der Koksausbeute. Man verfährt folgends: Man wägt 30 bis 40 g der zu verkokenden Kohlen ab, bringt sie in eine ausgebauchte Tutte, setzt den abgeschlagenen Fuss einer schon gebrauchten Tutte als Deckel auf, und lutirt schwach. Die Tutte wird in einen Windofen oder besser in einen schon geheizten hellglühenden Muffelofen gebracht und so lange darin erhitzt, bis das Entweichen der brennenden Gase aus der Tutte aufhört; sodann wird dieselbe herausgenommen, abkühlen gelassen, zerschlagen und die erhaltenen Koks gewogen. Zu dieser Probe eignet sich eine Tutte besser, als ein Tiegel, weil sie nach oben verjüngt zugeht, wodurch das Aufblähen der Kohlen behindert und die Kokung so unter einem gewissen Druck vorgenommen wird, welcher die Kokbarkeit erhöht. Da Kohlen durch langes Liegen an der Luft viel von ihrer Fähigkeit zu backen einbüssen, sollen zu dieser Probe möglichst frische Kohlen verwendet werden.

Richter hat ein Verfahren zur vergleichenden Bestimmung der Backfähigkeit der Steinkohlen angegeben, welches in Folgendem besteht: Man mengt 1 g derselben in fein gepulvertem Zustande mit 0,1, 0,2, 0,3 u. s. f. Gramm d. i. mit so viel mal 0,1 g feinem Quarzpulver, bis der in einem bedeckten Porcellantiegel erzeugte Kokskuchen bei vorsichtigem Auflegen von einem $^1/_2$ Kilogramm-Gewichtsstück eben zerdrückt wird. Ist z. B. zum Zerdrücken der aus 1 g Kohle erzeugten Koks ein Zusatz von 0,9 g Quarzpulver nothwendig geworden, so wäre die Backfähigkeit = 9, d. h. die Backfähigkeit wird durch das Gewicht der zugesetzten Quarzmenge ausgedrückt.

Bestimmung der Brenneffecte. Absoluter Wärmeeffect (Brennwerth). Für hüttenmännische Zwecke ist meistens die von Berthier angegebene Methode ausreichend; sie beruht auf dem Welter'schen Gesetz, welches lautet: Die absoluten Wärmeeffecte,

d. h. die Wärmemengen, welche die verschiedenen Brennmaterialien bei ihrer vollständigen Verbrennung entwickeln, stehen unter einander in demselben Verhältniss, wie die Sauerstoffmengen, welche sie zu ihrer Verbrennung bedürfen. Nach Favre und Silbermann ist aber dieses Gesetz nicht ganz richtig, die nach der Berthier'schen Methode ausgeführten Proben fallen etwas zu niedrig aus, werden aber um so richtiger, je ärmer an freiem Wasserstoff das zu untersuchende Brennmaterial ist. Man erhält demnach bei Backkohlen die unrichtigsten Resultate, die Probe gibt aber für die Praxis sehr brauchbare Angaben.

Berthier's Brennwerthprobe. Man wägt 1 g des fein gepulverten und völlig trockenen Brennmaterials ab (Holz wird in feinen Raspelspänen angewendet), vermengt mit 40 g Bleioxychlorid auf Glanzpapier mit einem Glasstab innigst, bringt das Gemenge in eine schmale, cylindrische Tutte, bedeckt mit 30 g Bleioxychlorid, und gibt noch eine etwa 6 mm starke Decke von Glaspulver. Die Tutte wird vorsichtig, ohne sie zu neigen, um den Inhalt nicht zu entmischen, lutirt, auf den Untersatz festgemacht und in den Ofen eingetragen; man erhitzt anfangs vorsichtig, bis die aufschäumende Masse geschmolzen ist, und gibt sodann stärkere Hitze (Rothglühhitze). In $^3/_4$ Stunden ist die Probe beendigt. Man lässt auskühlen, schlägt die Tutte auf, entschlackt den Bleikönig, untersucht die Schlacke auf einzelne Bleikörner, die sich nicht zeigen dürfen, reinigt den entschlackten und gehämmerten Bleikönig von anhaftendem Glättestaub und wägt. Es werden immer zwei Proben zugleich angestellt; die erhaltenen Bleikönige sollen im Gewichte nicht um mehr als höchstens um 0,1 g differiren.

Für das Gelingen der Probe ist nöthig, dass das Probirgut möglichst fein gerieben und ganz genau abgewogen sei, weil sich sonst der Fehler multiplicirt; die Bleiglätte (Bleioxychlorid) muss frei von allen organischen Verunreinigungen, Staub u. dergl., und frei von metallischen Bleikörnchen sein. Das Eindringen reducirender Gase in den Tiegel aus dem denselben im Windofen umgebenden Kohlenfeuer muss dadurch vermieden werden, dass man mit grösseren Stücken Kohlen feuert, so dass durch die Zwischenräume zwischen diesen die erzeugten Verbrennungsgase ungehindert entweichen können.

Es ist immer gut, anstatt Glätte (Bleioxyd), welche Berthier anwendete, das von Forchhammer hierzu in Vorschlag gebrachte Bleioxychlorid anzuwenden; manche Brennstoffe, wie Holz, Torf, wasserstoffreiche Steinkohlen, zersetzen sich nämlich schon, bevor noch die Bleiglätte geschmolzen ist, bevor sie also zur Wirkung gelangt, wodurch die Proben zu arm ausfallen; das Bleioxychlorid aber schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur und wirkt sonach früher ein, wodurch ein Entweichen unverbrannter Zersetzungsproducte vermieden wird.

Darstellung von Bleioxychlorid. Man erhält das Bleioxychlorid durch Zusammenschmelzen von 3 Gewichtstheilen rother Glätte

mit 1 Theil Chlorblei, welches letztere man durch Abdampfen gleicher Gewichtstheile Glätte mit Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht erhält. Das Zusammenschmelzen nimmt man in einem hessischen Tiegel vor, stösst nach dem Erkalten zu Pulver und siebt durch ein feines Haarsieb.

Die bei dem Schmelzen erhaltene Bleimenge ist der von dem Brennstoff zu seiner Verbrennung benöthigten Sauerstoffmenge proportional; 1 Theil reinen Kohlenstoffs reducirt 34 Gewichtstheile Blei. Nennt man das Gewicht des bei einer Probe erhaltenen Bleikönigs a, so giebt der Quotient $\frac{a}{34}$ das Verhältniss an, in welchem der untersuchte Brennstoff zu dem reinen Kohlenstoff steht, welches stets unter 1,0 ist, und mit 100 multiplicirt in ganzen Procenten ausgedrückt wird.

Hat man z. B. bei einer Brennwerthprobe einen Bleiregulus von 30 g erhalten, so ist $\frac{30}{34} = 0{,}882$ der Brennwerth des untersuchten Brennstoffs, d. i. gleich 88,2 Proc. gegenüber dem Brennwerth des reinen Kohlenstoffs, oder der untersuchte Brennstoff enthält 88,2 Procent Kohlenstoff.

Um nun auch die Anzahl Calorien (Wärmeeinheiten), welche der untersuchte Brennstoff bei seiner Verbrennung entwickelt, zu berechnen, multiplicirt man entweder die Verhältnisszahl $\frac{a}{34}$ mit 8080 (Kohlenstoff entwickelt bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure 8080 Calorien), oder da 34 Gewichtstheile reducirtes Blei 8080 Wärmeeinheiten entsprechen, ist $\frac{8080}{34} = 237{,}6$ die Anzahl Calorien, welche einem Gewichtstheil reducirten Bleies entsprechen, und somit gibt auch das Product $a \times 237{,}6$ die Anzahl der gesuchten Wärmeeinheiten.

Der Wassergehalt der Brennmaterialien und ein etwaiger Gehalt an Schwefelmetallen beeinflussen die Richtigkeit der Berthier'schen Brennwerthprobe. Rohe Steinkohlen enthalten häufig Schwefelkies (FeS_2), Koks aus solchen Steinkohlen Einfachschwefeleisen (FeS). Ein Theil Schwefelkies reducirt 8,72 Theile und ein Theil Einfachschwefeleisen 7,18 Theile Blei. Will man diese Correction vornehmen, so muss der Schwefelgehalt durch eine chemische Analyse ermittelt und auf FeS_2 oder FeS berechnet werden.

Die Wärmemengen oder Verbrennungswärmen, welche von den verschiedenen Brennstoffen bei ihrer Verbrennung entwickelt werden, sind die folgenden:

Luftrockenes Holz mit 20 Proc. Wasser . . .	2800 Cal.	
Stark gedarrtes Holz	3600 „	
Gewöhnliche Holzkohle mit 20 Proc. Wasser .	6000 „	
Trockene Holzkohle	7050 „	
Torf mit 20 Proc. Wasser	3600 „	
Stark gedarrter Torf	4800 „	
Torfkohle	5800 „	
Mittlere Steinkohle	7500 „	
Reine Koks	7050 „	
Koks mit 15 Proc. Asche	6000 „	
Lufttrockene Braunkohle	4360 „	bis 5410 Cal.
Wasserstoff verbrannt zu Wasser	34462 „	
Kohlenstoff verbrannt zu Kohlenoxydgas . . .	2473 „	
„ „ „ Kohlensäure	8080 „	
Kohlenoxydgas verbrannt zu Kohlensäure . .	2403 „	
Grubengas (CH_3) verbrannt zu Kohlensäure und Wasser	13063 „	
Oelbildendes Gas (CH_4) verbrannt zu Kohlensäure und Wasser	11858 „	

Je nach der Modification, in welcher der Kohlenstoff zur Verbrennung angewendet wird, entwickelt derselbe verschiedene Wärmemengen, als:

Kohlenstoff aus Holzkohlen	8080	Calorien
Dichte Kohle aus Gasretorten . . .	8047	„
Natürlicher Graphit	7797	„
Graphit aus Hochöfen	7770	„
Diamant	7762	„

und bei der vollständigen Verbrennung der Brennstoffe werden durch 1 Gewichtstheil Sauerstoff frei:

bei der Verbrennung von	Wasserstoff	4308	Calorien
„ „ „ „	Kohlenstoff	3030	„
„ „ „ „	Kohlenoxydgas . . .	4205	„
„ „ „ „	Grubengas	3266	„
„ „ „ „	ölbild. Gas	3458	„

In gleicher Weise, wie die Brennmaterialien, wird auch der Graphit zur Ermittelung seines Kohlenstoffgehaltes geprüft. Nach Gintl kann man hierbei auch folgends verfahren: 0,05 bis 0,1 g des fein gepulverten Graphits mengt man mit etwa der 20-fachen Menge vorher ausgeglühten Bleioxyds in einer an einer Seite zu einer Kugel ausgeblasenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase mittelst eines Mischdrahts gut zusammen, und wägt das Ganze; man bringt dann die Kugel vor die Löthrohrflamme oder eine Glasbläserlampe und schmilzt so lange, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet und alles geschmolzen ist, worauf man abkühlen lässt und wieder wägt. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure, aus welchem der

Kohlenstoff berechnet wird; 100 Gewichtstheile Kohlensäure enthalten 27,27 Kohlenstoff.

Man kann den Kohlenstoff auch dadurch bestimmen, dass man den Graphit mit Salpeterüberschuss mengt, und das Gemenge portionenweise in einen über der Lampe stehenden Porcellantiegel einträgt, die Schmelze dann in einen Kohlensäurebestimmungsapparat bringt, und darin durch Zersetzen mittelst Salpetersäure die Kohlensäure austreibt, oder die Schmelze in Wasser löst, filtrirt und die Kohlensäure mit Chlorcalciumlösung fällt, die Menge der Kohlensäure aber dann acidimetrisch bestimmt.

Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes durch die Elementaranalyse. Da nicht selten die Berechnung des Brennwerthes nach dieser Methode ermittelt werden soll, so wird auch in dem Folgenden die Vornahme der organischen Elementaranalyse angegeben; der Aschengehalt muss durch eine separate Probe ermittelt und von der Bestimmung des Stickstoffs kann hier Umgang genommen werden, da die in den Brennstoffen vorkommenden Stickstoffmengen gering sind. Diejenige Menge Wärme, welche durch Verdampfen des vorhandenen Wassers absorbirt wird, muss sodann von jener Anzahl Calorien in Abzug gebracht werden, welche durch Verbrennung des Kohlenstoffs und des freibleibenden Wasserstoffs sich berechnet, wobei angenommen wird, dass Wasser von 100° C. Temperatur 537 Calorien (latente Wärme des Wasserdampfs) bedarf, um in Dampf von 100° C. Temperatur überführt zu werden.

Die Untersuchung wird folgends ausgeführt: Man legt die Verbrennungsröhre in den Liebig'schen Ofen ein, steckt an das Verbrennungsrohr ein Chlorcalciumrohr an, und trocknet die Verbrennungsröhre, indem man sie mit glühender Kohle umgiebt, und einen langsamen Strom trockener Luft hindurchleitet; die Verbrennungsröhre enthält bereits die oxydirte Kupferdrahtspirale und das gekörnte Kupfer (*g*, *m* und *n* in Fig. 94) sowie die metallische Kupferdrahtspirale bei *p*, und wird so vorgerichtet in dem Strom trockener Luft erkalten gelassen. Hierauf nimmt man die Drahtspirale *p* heraus, schiebt das die gewogene, bei 110° C. getrocknete Probesubstanz enthaltende Schiffchen *o* ein, dahinter wieder die Spirale *p*, und verbindet den vorderen Theil der Röhre mit den gewogenen Absorptionsapparaten, das sind das Chlorcalciumrohr *h* und der Kaliapparat *i*[1]), sowie das Kalirohr *k*, den rückwärtigen Theil jedoch mit den ungewogenen

[1]) Statt der Kaliapparate verwendet man auch U-förmig gebogene Glasröhren, die mit Natronkalk und darüber an den Enden mit einer starken Schicht Chlorcalcium gefüllt werden. Der Natronkalk verschluckt die mit Sauerstoff gemengte Kohlensäure sicherer, als Kalilösung. Man mengt 2 Theile gebrannten Kalk und 1 Theil Natronhydrat und Wasser, oder bringt den Kalk in die fertige Natronlauge, verdampft in einer eisernen Schale, bringt den Rückstand in einen hessischen Tiegel, glüht einige Zeit gelinde, zerstösst dann in einem Mörser und siebt die Körner von dem Feinen ab. Die Körner werden in die U-Röhren gefüllt.

Reinigungsapparaten, das sind die Chlorcalciumröhren *f*, der Kaliapparat *e* und das mit Schwefelsäure gefüllte Röhrchen *d*, und diese mit dem das Sauerstoffgas enthaltenden Gasometer. Die Verbindung dieser Apparate muss sorgfältig geschehen, damit der ganze Apparat luft- und gasdicht geschlossen sei; zu diesem Zwecke verbindet man die sämmtlichen Verbindungsstellen der Kautschukröhrchen fest mit Seidenschnüren, und prüft nun zunächst, ob der so zusammengestellte Apparat wirklich gasdicht schliesst. Man öffnet deshalb den Hahn des Gasometers ein wenig und lässt etwas Sauerstoff durch die ganze abgekühlte Verbrennungsröhre streichen, worauf man dann plötzlich den Hahn wieder schliesst und beobachtet, ob der jetzt geänderte Stand der Kalilauge (*aef* in Fig. 96) in dem Kugelapparat sich längere Zeit erhält, beziehentlich der vorige Stand sich nicht wieder herstellt. Bleibt der Gleichgewichtszustand einige Minuten derselbe, so schliesst der Apparat gut.

Man setzt jetzt den einen Schirm etwa 6 cm von der Ofenwand ein und umgibt nach und nach den so abgeschlossenen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen; ist dieser Theil des Rohrs glühend geworden, so setzt man den Schirm um etwa 3 cm zurück, legt neue Kohlen auf, und fährt, sobald auch dieser Röhrentheil glüht, so fort, bis man an das Ende des Ofens gelangt, wobei der aus dem Ofen vorn 3 bis 4 cm herausragende Theil des Verbrennungsrohrs so heiss gehalten wird, dass man ihn mit den Fingern nicht lange halten kann, ohne sich zu verbrennen. Gleichzeitig mit der Beheizung der Röhre lässt man constant Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr streichen derart, dass in der Secunde 1 bis 2 Blasen durch die Kalilauge hindurchgehen, und da die Gasentwickelung stärker wird, wenn man den das Schiffchen enthaltenden Theil der Röhre zu beheizen anfängt, so muss die Zuleitung des Sauerstoffstromes darnach regulirt werden. Wenn endlich die ganze Röhre beheizt ist und die Gasentwickelung nachgelassen hat, facht man erst die Kohlen mit einem Stück Pappendeckel an und verstärkt den Sauerstoffstrom etwas, dann nimmt man die Kohlen nach und nach fort und lässt in einem Strom Sauerstoffgas erkalten.

Man wägt dann den Kaliapparat *i* und das Kalirohr *k* zusammen, das Chlorcalciumrohr *h* für sich allein, und erfährt aus der Gewichtszunahme der ersteren die Kohlensäure, und aus der Gewichtszunahme des letzteren den Wassergehalt, welche bei der Verbrennung gebildet wurden; *i* und *k* werden vor und nach dem Versuch zusammen gewogen, da *k* bloss dazu dient, Feuchtigkeit aus dem Apparat *i* aufzunehmen. Man berechnet aus den gefundenen Gewichten den Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt auf Procente, deren Summe zu den gefundenen Aschenprocenten addirt und von dem Gewicht des eingewogenen Brennstoffs auf 100 Gewichtstheile bezogen in Abzug gebracht, als Differenz den Sauerstoffgehalt des Brennmaterials gibt.

Ist der Brennstoff schwefelhaltig, so muss zwischen das Verbrennungsrohr und das Chlorcalciumrohr *h* ein kleines U-förmiges Rohr ein-

geschaltet werden, das mit Glasperlen gefüllt ist, welche mit 2 cbcm gesättigter Chromsäurelösung befeuchtet sind, wovon die Verbrennungsproducte des Schwefels absorbirt werden.

In einer Stunde ist diese Untersuchung gewöhnlich beendet.

Die Berechnung des Brennwerthes wird folgends ausgeführt. Gesetzt, man hätte durch die Untersuchung gefunden, dass ein Brennstoff bestehe aus:

57,5	Proc.	Kohlenstoff,
4,9	„	Wasserstoff,
31,2	„	Sauerstoff und
6,4	„	Asche
zusammen 100,0	Proc.	

so ist zunächst zu ermitteln, wie viel freier Wasserstoff darin vorhanden ist. Nach dem Verhältniss von 16 : 2 brauchen 31,2 Sauerstoff 3,9 Wasserstoff zur Wasserbildung, es erübrigen demnach 4,9 — 3,9 = 1,0 Wasserstoff im freien Zustande, welche bei der Verbrennung Wärme entwickeln.

57,5 Kohlenstoff entwickeln:	8080 . 0,575 . .	= 4646	Calorien
1,0 Wasserstoff „ :	34462 . 0,01 . .	= 344	„
	zusammen	4990	Calorien

Hiervon gehen ab zur Dampfbildung von:

31,2 O + 3,9 H = 35,1 Wasser:	537 . 0,351 =	188 Calorien
	es verbleiben demnach	4802 Calorien

für den absoluten Wärmeeffect des untersuchten Brennstoffs, wobei jedoch auf die specifische Wärme der Asche keine Rücksicht genommen ist, und nach:

$$8080 : 100 = 4802 : x$$

kann dieser Brennwerth auch mit $x = 59{,}4$ Proc. ausgedrückt werden.

Will man den Brennwerth, die Heizkraft, des lufttrockenen Brennstoffs, wie er meistens zur Verwendung gelangt, ermitteln, so muss der hygroskopische Wassergehalt desselben durch einen Trockenversuch bestimmt und dessen Menge ebenfalls als für Wärmeentwickelung negativ in Rechnung genommen werden.

Ausser nach diesen Methoden lässt sich der absolute Wärmeeffect noch nach folgenden Verfahrungsarten ermitteln:

1) Nach dem älteren von Lavoisier, Laplace und Anderen angegebenen Methoden durch Bestimmung derjenigen Eismenge, welche von einem Gewichtstheil Brennstoff geschmolzen wird.

2) Nach Rumford, Peclet, Despretz und Anderen durch die Ermittelung, wie viel Gewichtstheile Wasser von einem Gewichtstheil des Brennstoffs bei seiner vollständigen Verbrennung von 0° auf 100° C. oder um 1° C. höher erwärmt werden können.

Die beiden Arten dieser Methoden werden hier nur der Vollständigkeit wegen angeführt; für eine wirkliche Vornahme für unsere Zwecke sind dieselben nicht geeignet.

3) Nach Karmarsch wird der wirklich nutzbare Wärmeeffect durch directe Versuche im Grossen dadurch gefunden, dass man jene Menge Wassers ermittelt, welche ein Gewichtstheil Brennstoff zu verdampfen vermag. Nach den Untersuchungen Regnault's bedarf ein Gewichtstheil Wasser von 0° C. Temperatur 652 Calorien, um in Dampf von 150° C. verwandelt zu werden; man dividirt demnach die Anzahl der in einer oder der anderen Weise gefundenen Wärmeeinheiten durch 652 und erhält als Quotienten die Verdampfungskraft, d. i. jene Menge Wassers von 0° C. Temperatur in Gewichtstheilen, welche ein Gewichtstheil des untersuchten Brennstoffs in Dampf von 150° C. verwandelt. Die in dieser Weise sich ergebenden Resultate werden häufig zu erfahren gewünscht.

Aus der zur vollständigen Verbrennung eines Brennstoffs nöthigen Sauerstoffmenge lässt sich der absolute Wärmeeffect noch ermitteln:

4) Durch Berechnung der auf Grund einer Elementaranalyse ermittelten Menge jenes Sauerstoffs, welcher zur Verbrennung des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs nöthig war, und Multipliciren dieser Ziffer mit 3030, welche jener Anzahl Calorien entspricht, die bei der Verbrennung durch einen Gewichtstheil Sauerstoff frei werden, wobei der in dem Brennstoff schon enthaltene Sauerstoff in Abzug gebracht wird.

5) Man glüht nach Stromeier den zu untersuchenden Brennstoff mit Kupferoxyd, digerirt den Rückstand sodann mit Salzsäure und Eisenchlorid, wodurch das letztere von dem metallischen Kupfer zu Eisenchlorür reducirt wird, und bestimmt den Eisenoxydulgehalt maassanalytisch. Ein Gewichtstheil Eisenchlorür entspricht 190,8 Calorien.

Diese beiden letzteren Methoden gründen sich ebenfalls auf das Welter'sche Gesetz, und geben für die Praxis ganz befriedigende Resultate.

Der wirkliche Brennwerth (Heizkraft), welchen man durch Versuche im Grossen findet, bleibt stets hinter dem theoretisch sich berechnenden absoluten Wärmeeffect bedeutend zurück, weil bei der Beheizung Wärmeverluste entstehen.

Specifischer Wärmeeffect. Derselbe ist gleich dem Product aus dem absoluten Wärmeeffect in das specifische Gewicht des untersuchten Brennstoffs.

Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile der Steinkohlen. Man bestimmt nach Tunner[1]) die Menge der bei der Verkokung entweichenden Gase, indem man einen Thontiegel, dessen Deckel gut schliesst und in der Mitte durchbohrt ist, kurz vor dem Gebrauche gut durch-

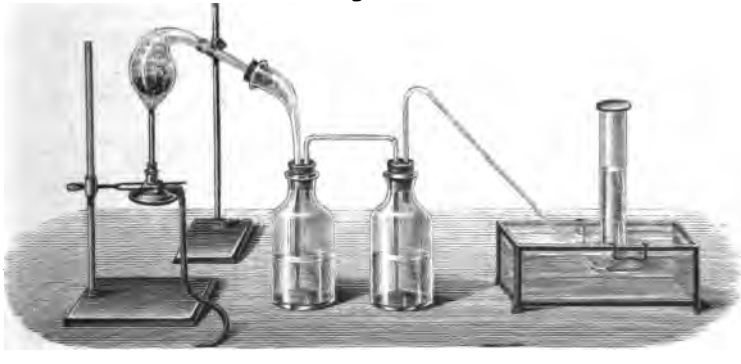
[1]) Dessen Stabeisen- und Stahlbereitung, Freiberg 1858, Bd. 1, S. 38.

glüht, sodann abkühlen lässt und tarirt, mit dem zu untersuchenden Brennstoff füllt, abermals wägt, um das Gewicht der zur Probe genommenen Kohlen zu erfahren, und nun langsam in der Nähe einer Kohlengluth erhitzt, damit alle Feuchtigkeit ausgetrieben werde, welche bei der Oeffnung des Deckels als Dampf entweicht. Gegen Ende der Operation muss die Temperatur über Wassersiedhitze gesteigert, und die entweichenden Dämpfe mit einem brennenden Holzspan öfter auf ihre Brennbarkeit untersucht werden. Sobald die entweichenden Dämpfe sich zu entzünden beginnen, wird der Tiegel weggenommen und möglichst schnell gewogen. Der Gewichtsverlust gegen früher gibt die Menge der unbrennbaren Gase an, welche vorzugsweise aus Wasserdampf bestehen. Hierauf bringt man den Tiegel wieder zur Kohlengluth, erhitzt bis zur Rothglühhitze und erhält so lange darin, als brennbare Gase entweichen; hat diese Entwickelung aufgehört, so wird der Tiegel erkalten gelassen, wieder gewogen, und der Gewichtsverlust zwischen dieser und der vorigen Wägung gibt die Menge der brennbaren Gase an.

Hinrichs bestimmt die flüchtigen Bestandtheile einer Kohle, indem er 2 bis 3 g der ungetrockneten, gepulverten Kohlen im bedeckten Tiegel erst 3 bis $3^1/_2$ Minuten über der Lampe, dann unmittelbar darauf, ohne abzukühlen, ebenso lange über dem Gebläse glüht und wägt.

Bestimmung der Gasgiebigkeit der Steinkohlen. Man bringt 5 g Steinkohlen in eine Retorte und verbindet dieselbe mit zwei Waschflaschen; in der einen befindet sich Kalk- oder Barytwasser, in der anderen eine Lösung von Bleiacetat. Aus der zweiten Waschflasche wird das gereinigte Gas unter Quecksilber in einen graduirten Cylinder geführt und das Volumen des Gases an der Eintheilung abgelesen

Fig. 107.



(Fig. 107). Man erhitzt mit einer Gas- oder Weingeistlampe möglichst rasch.

Schwefelbestimmung in Steinkohlen. Man schmilzt 1 g fein pulverisirte Steinkohle mit 16 g Kochsalz, 8 g Salpeter und 4 g Kaliumcarbonat in einem Platintiegel, löst die Schmelze in Wasser und Salzsäure auf,

filtrirt, fällt mit Chlorbarium und berechnet aus dem Gewichte des abfiltrirten, getrockneten und geglühten Bariumsulfats den Gehalt an Schwefel.

Man kann auch die feingepulverte Kohle mit Königswasser digeriren, verdünnen, filtriren und dann mit Chlorbarium fällen, und verfährt dann weiter, wie oben angegeben. 100 Gewichtstheile Bariumsulfat enthalten 13,72 Proc. Schwefel.

F. Crace-Calvert[1]) bestimmt den Schwefelgehalt der Steinkohlen, indem er eine gewogene Menge fein gepulverter Steinkohle zuerst 24 Stunden in Wasser bei Kochhitze digerirt, welches ein der Probemenge gleiches Gewicht von Natriumcarbonat enthält, wobei ein allfälliger Gypsgehalt zersetzt wird; man filtrirt rasch, wäscht heiss, und bestimmt in dem Filtrat die Schwefelsäure, welche als solche in der Steinkohle vorhanden war. Der Rückstand wird dann mit Königswasser digerirt und etwas eingedampft, hierauf verdünnt und filtrirt, und in dem Filtrat der Schwefelgehalt der Steinkohle bestimmt.

Eschka[2]) gründet ein Verfahren zur Bestimmung des Schwefels auf die oxydirende Wirkung der atmosphärischen Luft bei Gegenwart von Magnesia und Soda, welche beide frei von Schwefelsäure und die Soda in entwässertem Zustande zur Anwendung gelangen müssen. Man mengt 1 g der auf das Feinste gepulverten Steinkohlen oder Koks mit 1 g gebrannter Magnesia und 0,5 g Soda mittelst eines Glasstabes in einem Platintiegel und erhitzt über der Lampe so, dass nur der unterste Theil des Tiegels ins Glühen kommt; man rührt mit einem Platindraht öfters um, bis nach einer Stunde alles verascht ist, lässt erkalten, setzt dann 0,5 g bis 1,0 g Ammoniumnitrat hinzu, mischt wohl mit einem Glasstab und glüht jetzt 5 bis 10 Minuten im bedeckten Tiegel. Nach dem Glühen muss das Gemenge Pulverform beibehalten haben; es wird in ein Becherglas gebracht, an dem Tiegel haften Gebliebenes mit Wasser unter Erwärmen gelöst, das Ganze mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Salzsäure schwach angesäuert, und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Auf den Phosphorgehalt der Steinkohlen hat zuerst H. Reinsch[3]) aufmerksam gemacht; derselbe hat in einer Steinkohle 1,16 Proc. Phosphorsäure gefunden, und glaubt den mittleren Gehalt derselben an Phosphorsäure zu 1 Proc. annehmen zu können.

Meine diesbezüglichen Untersuchungen mit böhmischen und mährischen Steinkohlen[4]) haben bedeutend niedrigere und überhaupt Resultate ergeben, wonach der Phosphorgehalt fossiler Kohlen sich als einflusslos bei den Hochofenschmelzprocessen erweist. In jüngerer Zeit

---

[1]) Fresenius, Zeitschrift für anal. Chemie, 1873, Bd. 12, S. 331.
[2]) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1874, S. 111.
[3]) Neues Jahrbuch für Pharmacie, 1866, S. 317.
[4]) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1866, Nr. 31.

wurden indessen bei einzelnen Kohlensorten wieder höhere Phosphorgehalte gefunden.

Bestimmung des Aequivalents fossiler Brennstoffe gegenüber Holz. Es ist immer auch wünschenswerth zu erfahren, in welchem Verhältnisse die fossilen Brennstoffe bezüglich ihres absoluten Wärmeeffects (Brennwerth, Heizkraft) gegenüber der Cubikeinheit Holz stehen.

Im chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt zu Wien wurde aus vorgenommenen Versuchen der absolute Wärmeeffect einer Wiener Klafter 30zölligen weichen Scheitholzes = 2,84 cbm = 18,33 Wiener Centner oder 1026,6 Kilo mit 52 497 Calorien berechnet; es wurde hierbei auf den Wassergehalt des Holzes Rücksicht genommen, die Berechnung jedoch auf Grundlage der älteren Angaben von Despretz (1 Gewichtstheil Kohlenstoff entwickelt bei seiner Verbrennung 7800 Wärmeeinheiten) durchgeführt. Man findet nun das Aequivalent der fossilen Brennstoffe für eine Klafter Holz, wenn man die Zahl 52 497 durch diejenige Anzahl Calorien dividirt, welche man als von dem untersuchten Brennstoff entwickelt gefunden hat.

Für die neuere von Favre und Silbermann angegebene Ziffer, dass ein Theil Kohlenstoff bei seiner Verbrennung 8080 Calorien entwickelt, berechnet sich obige Zahl richtiger folgends: 1 Klafter Holz = 2,84 cbm = 18,33 Wiener Centner oder 1026,6 Kilo entwickeln 52 497 Wärmeeinheiten, demnach entwickelt 1 Ctr. Holz $\frac{52\,497}{18{,}33} = 2864$ Calorien; für die Zahl 7800 ist die einem Gewichtstheil reducirten Bleies entsprechende Anzahl Calorien 229,4, und es hat demnach ein Gewichtstheil (1 Centner) Holz $\frac{2864}{229{,}4} = 12{,}5$ Gewichtstheile Blei reducirt, was einem Brennwerth (Kohlenstoffgehalt) von 0,37 Proc. entspricht. Es waren demnach in 1 Klafter Holz = 18,33 Centner enthalten 18,33 . 0,37 = 6,782 Centner Kohlenstoff, welche also nach den neueren Untersuchungen 8080 . 6,782 = 54 798 Calorien entwickeln.

Nachdem wir aber gegenwärtig in Cubikmetern rechnen müssen, so sind die gefundenen Ziffern auf jene zu beziehen; eine solche Klafter entspricht 2,84 cbm oder ein Cubikmeter 31,66 Cubikfuss = 0,351 Klafter. Ein Cubikmeter entwickelt demnach 54 798 . 0,351 = 19 234 Wärmeeinheiten, und eine Kohle, deren Brennwerth z. B. mit 88,2 Proc. gefunden wird, welche also 30 Gewichtstheile Blei reducirt, entwickelt bei ihrer Verbrennung 237,6 . 30 = 7128 Calorien und $\frac{19\,234}{7128} = 2{,}69$ Wiener Centner = 150,6 Kilo jener Kohle sind äquivalent in ihrem Brennwerth mit 1 cbm weichen Scheitholzes.

Die folgenden Tabellen geben die aus dem Gewicht des Bleikönigs sich ergebenden Berechnungen, welche durch einfache Addition aus den

Tabellen I. und II. gefunden werden, wovon Tabelle II. die den Gewichten in ganzen Grammes, Tabelle I. die den Zehntelgrammes entsprechenden Daten enthält. Tabelle III. enthält jene Ziffern, welche bei Berechnung des Brennstoffäquivalents für jedes Decigramme des Bleikönig-gewichts von den in der dritten Colonne der Tabelle I. enthaltenen Werthen in Abzug zu bringen sind.

Man hätte z. B. Bleikönige im Gewichte von 29,8 und 29,7 g ausgewogen, so ergibt sich das ausgeglichene Gewicht aus $\frac{29{,}8 + 29{,}7}{2} = 29{,}75$, und man findet in der Tabelle:

II.	den Brennwerth	(in Reihe	29) . . .	85,29
I.	„ „	(„ „	7) . . .	2,05
I.	„ „	(„ „	5) . . .	0,14 (1,47)
			zusammen	87,48 Procent.

Weiter in Tab. II die Anzahl entwickelter Calorien . .				6890
„ „ „	I	„ „	„ „ . .	166
„ „ „	I	„ „	„ „ . .	11
			zusammen	7067 Cal.

Endlich das Brennstoffäquivalent für 1 Cubikmeter Holz 156,4 Kilo
Hiervon ab 0,54 . 7,5 (Tabelle III) . . . . . 4,0 „
rectificirt 152,4 Kilo

Tabelle I.

Gewicht des Bleikönigs in Gramm	Brennwerth in Procent	Entwickelte Calorien	Verdampfungskraft
0,1	0,29	23,76	
0,2	0,58	47,52	
0,3	0,88	71,28	
0,4	1,17	95,04	
0,5	1,47	118,80	Unbedeutend
0,6	1,76	142,56	
0,7	2,05	166,32	
0,8	2,35	190,08	
0,9	2,64	213,84	

Tabelle II.

Gewicht des Bleikönigs in Gramm	Brennwerth in Procent	Entwickelte Calorien	Verdampfungskraft	1 Cubikmeter weichen Scheitholzes sind äquivalent: Kilo
14	41,18	3326	5,1	324,1
15	44,11	3564	5,3	302,4
16	47,06	3801	5,8	283,6
17	50,00	4039	6,2	266,9
18	52,94	4276	6,5	252,0
19	55,88	4514	6,9	238,8
20	58,82	4752	7,4	225,9
21	61,67	4979	7,6	216,4
22	64,70	5227	8,0	206,2
23	67,64	5464	8,3	197,2
24	70,58	5702	8,7	190,0
25	73,53	5940	9,1	181,4
26	76,47	6177	9,4	174,4
27	79,41	6415	9,8	168,0
28	82,35	6652	10,2	161,8
29	85,29	6890	10,5	156,4
30	88,23	7128	10,9	150,6
31	91,17	7365	11,2	146,3
32	94,11	7603	11,6	141,1
33	97,05	7840	12,0	136,6
34	100,00	8080	12,3	133,3

Tabelle III.

Gewicht des Bleikönigs in Gramm	Für je 0,1 Gramm Blei sind von dem Aequivalent in Abzug zu bringen Kilo	Gewicht des Bleikönigs in Gramm	Für je 0,1 Gramm Blei sind von dem Aequivalent in Abzug zu bringen Kilo
14	2,31	25	0,72
15	2,01	26	0,67
16	1,77	27	0,62
17	1,56	28	0,57
18	1,40	29	0,54
19	1,25	30	0,50
20	1,12	31	0,47
21	1,03	32	0,44
22	0,93	33	0,41
23	0,85	34	0,39
24	0,79		

Von der bei der k. k. Bergdirection zu Pribram [1]) errichteten Versuchsstation zur Feststellung „der Heizwerthe verschiedener Brennstoffe“ werden rücksichtlich der chemischen und physikalischen Eigen-

Resultate de

Nässehalt		Aschenhalt	Organische Elementar-Zusammensetzung				Disponibler Wasserstoff	Schwefelhalt			Phosphorgehalt	Koksmenge
Hygroscopisches Wasser bei 100° C.	chem. gebund. Wasser von 100° C. bis 250° C.		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff		Gesammtmenge	In der Asche	Schädlicher Schwefel		
Procent												

Untersuchung der Verbrennungsgase. Eine in neuerer Zeit sehr häufig an den Metallurgen herantretende Arbeit ist die Bestimmung der Bestandtheile der Verbrennungsgase; erst vor Kurzem hat C. Winkler diese Untersuchungsmethoden systematisch behandelt, selbst viel Neues hierin geleistet und in seinem Werke „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, Freiberg 1876 bis 1878“ ausführlich erörtert und beschrieben.

Gewöhnlich wird bis jetzt nur die Bestimmung derjenigen Bestandtheile eines Verbrennungsgases verlangt, welche auf die Brennbarkeit desselben wesentlichen Einfluss nehmen, oder bei Rost- und Kesselfeuerungen schädlich auf die mit dem Gase unmittelbar in Berührung gelangenden Eisenbestandtheile einwirken, oder endlich zur Erklärung des chemischen Vorgangs bei Hüttenprocessen im Innern des Ofens dienen sollen. Wir wollen uns demnach nur auf die Bestimmung dieser am häufigsten auftretenden Gase beschränken, und diese sind:

Kohlensäure, Kohlenoxydgas, freier Sauerstoff, Stickstoff und schweflige Säure.

[1]) Kundmachung vom 31. Januar 1877.

schaften derselben die in den Rubriken der folgenden Tabelle angegebenen Bestimmungen vorgenommen, beziehentlich die daraus sich ergebenden Daten berechnet.

hemischen Analyse					
Backungsvermögen durch die Gewichtsmenge Sand ausgedrückt, die 1 Gewichtstheil Kohle verträgt, um noch Koks von bestimmter Tragfähigkeit zu geben	Volumetrisch specifisches Gewicht	Brennwerth nach Berthier's Methode	Theoretischer Heizeffect aus der organischen Elementar-Zusammensetzung berechnet in Wärme-Einheiten	Wassermenge von 0°C. in Kilogramm, welche von 1 Kilogramm Brennstoff in Dampf von 100° C. verwandelt wird	Praktischer Heizeffect $^2/_3$ des theoretischen in Kilogramm Wasser ausgedrückt

Auffangen der Gase. Zum Entziehen und Auffangen der Gase aus in der Befeuerung stehenden Oefen eignen sich am besten schmiedeeiserne oder Porcellanröhren, deren man, wenn nöthig, mehrere in einander steckt oder an einander schraubt, und durch angesetzte Röhrenstücke die Gase an den Ort leitet, wo sie in dazu bestimmten Gefässen für die Untersuchung aufbewahrt werden sollen; zum Ableiten der Gase aus Hohöfen eignen sich am besten Gasleitungsröhren, die man bei dem allmäligen Niedergange an einander schraubt, und wenn sie die gewünschte Tiefe erreicht haben, wird ein Kniestück angesetzt, und dieses mit der weiteren Rohrleitung in Verbindung gebracht.

Wenn die Gase aus den unteren Theilen des Hohofens abgefangen werden sollen, so führt man die Röhren durch das Mauerwerk ein. Gewöhnlich werden die Gase in dem Zustande aufgefangen, in welchem sie sich in dem Hohofen befinden, in manchen Fällen aber werden dieselben vorher getrocknet, wozu man ein Chlorcalciumrohr verwendet, wobei aber die Gase vorher nicht unter 100° C. abgekühlt sein dürfen, weil man sonst aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs nicht den vollen Wassergehalt derselben erfahren würde. An die Gasabführungsröhren wird an einer Stelle, die nicht mehr zu heiss ist, ein Blei-

rohr angesetzt, und dieses mit dem Gasauffangapparat im Verbindung gebracht, welches aus einem 18 bis 24 mm weiten Glasrohr besteht, das an beiden Enden in feine Spitzen ausgezogen ist, oder das man an mehreren Punkten von etwa 15 cm Entfernung durch Einschnürungen in mehrere Rohrstücke getheilt hat, um auf diese Art mehrere Portionen desselben Gases zu sammeln.

Ist das Gas längere Zeit durch die Gasleitung und den Auffangapparat durchgeströmt, dann schliesst man den Hahn, welcher an dem Gasleitungsrohr befindlich ist, ab (bei Gummischläuchen ein Quetschhahn, jedoch nur bei niedriger Temperatur der Gase anwendbar), und schmilzt die Enden oder Verbindungsstellen der einzelnen Abtheilungen des Glasrohres luftdicht zu, was am einfachsten mittelst eines Löthrohres geschieht.

Haben die abzufangenden Gase keine hohe Temperatur, so kann man sich auch gläserner Gasabführungsröhren bedienen; die Röhren müssen von strengflüssigem Kaliglas gewählt werden und die Temperatur darf dann dunkle Glühhitze nicht übersteigen. Die Glasröhren werden, wo es möglich ist, in einen Kork eingepasst und mit diesem in das Gasleitungsrohr eingesetzt, wo dies nicht thunlich ist, setzt man das Glasrohr mit dem Pfropf in ein Porcellanrohr, dichtet mit Thon und setzt das Porcellanrohr in den Gascanal.

Gase, welche Russ oder Flugstaub mit sich führen, müssen filtrirt werden; man legt zu diesem Behufe einen Pfropfen von Asbest oder Glaswolle in das Porcellanrohr, dahinter ein zusammengerolltes Drahtnetz und setzt erst jetzt das Glasrohr an.

Generatorgase leitet man, weil sie theerige Bestandtheile mit sich führen, durch mehrere leere Vorlagen und schliesslich durch ein mit Glaswolle oder Asbest lose verstopftes Glasrohr.

Wo möglich verwendet man zum Absaugen der Gase Aspiratoren, die aus Blech gefertigt sind, und zur Aufbewahrung der Gase kann in den meisten Fällen ein Gasometer dienen.

Bunsen's Methode der Analyse der Hohofengase[1]). Der Wassergehalt der Gase wurde schon vorher gleich bei dem Abfangen der Gase bestimmt, oder man bestimmt denselben in gleicher Weise nachträglich. Die Bestimmung des Wassergehaltes gleich bei dem Abfangen der Gase empfiehlt sich für alle Gase mit bedeutenderem Wassergehalt; man bedarf hierzu eines Gasometers von bestimmtem Rauminhalt und ein gewogenes Chlorcalciumrohr, dessen Mehrgewicht nach Durchleiten eines gemessenen Volumens der Gase den Wassergehalt angibt.

Für die Bestimmung der übrigen Bestandtheile füllt man sodann über Quecksilber eine genau kalibrirte Röhre (ein Eudiometer) mit den zu untersuchenden Gasen, indem man dasselbe entweder aus dem

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, 1877.

Gasometer in die Messröhre drückt, oder unter dem Messrohr die Spitze einer der Glasröhren abbricht, welche das Gas eingeschlossen enthalten. Man liest dann den Stand des Quecksilbers in dem Messrohr ab, ebenso den Barometerstand und die herrschende Temperatur und beginnt mit der Untersuchung.

War das Gas vorher nicht getrocknet worden, so geschieht dies jetzt, indem man Kugeln von geschmolzenem Chlorcalcium einführt.

In dem trockenen Gase bestimmt man dann die Kohlensäure durch Einführen möglichst wasserhaltiger, an einen Platindraht angeschmolzener Kugeln von Aetzkali; für grössere Mengen Kohlensäure braucht man zwei, auch drei solche Kugeln, und dauert diese Bestimmung manchmal selbst 24 Stunden. Der nach erfolgtem Trocknen des Gases und jetzt abgelesene Stand des Quecksilbers in der Absorptionsröhre giebt das Volumen Kohlensäure an.

Das ölbildende Gas wird hierauf durch eine, in einer Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in concentrirter, wasserhaltiger Schwefelsäure getränkte Kokskugel bestimmt, und die im Eudiometer verbliebenen Schwefelsäuredämpfe werden durch eine Kalikugel entfernt.

Das so von Wasserdampf, Kohlensäure und Elayl befreite Gas wird nun wieder über Quecksilber in ein Verbrennungseudiometer überfüllt, sodann noch Luft und Sauerstoff in hinreichender, gemessener Menge zugeführt (bei nicht genügender Wasserstoffmenge auch Knallgas, um das Verbrennungsproduct mit Wasserdampf zu sättigen), und dann der elektrische Funke hindurchgeleitet. Die Menge des zuzugebenden Sauerstoffs wird abgeschätzt mit Rücksicht auf den Umstand, dass das Volumen der nicht detonirenden Gase ungefähr doppelt so gross ist, als das der detonirenden (nach Bunsen auf 100 Volumen unbrennbaren Gases 20 bis 64 Volumen brennbares Gas).

Das durch die Verbrennung gebildete Wasser wird in einem besonderen von Bunsen angegebenen Apparat durch Verdampfung bestimmt, und die durch Verbrennung des Kohlenoxydgases gebildete Kohlensäure wieder durch Kalikugeln absorbirt. Die in dem Kochapparat erzeugte Dampfmenge entspricht der Menge Wasserstoff, welche in dem untersuchten Gase enthalten war, und dem mit dem Knallgas zugesetzten Wasserstoff.

Das Gasgemenge besteht jetzt nur noch aus Sauerstoff und Stickstoff; der erstere wird nach Zusatz eines nahezu gleichen gemessenen Volumens Wasserstoffgas, als im Eudiometer enthalten ist, darin wieder verbrannt, in derselben Weise, wie früher in Dampf verwandelt, und der Rest des Gases besteht nur mehr aus Stickstoff und dem im Ueberschuss zugesetzten Wasserstoff, welcher nicht verbrannte, dessen zugesetzte Menge aber bekannt ist, so dass man die Menge Stickstoff aus der Differenz erfährt.

Wenn es sich nicht um Bestimmung aller einzelnen Gasarten, sondern nur der Hauptbestandtheile des Gases handelt, die wir oben

genannt haben, was im Allgemeinen genügt, so kann man eine der neueren volumetrischen Methoden zur Anwendung bringen, wozu Winkler und Orsat Apparate angegeben haben, jedoch sind die damit erzielten Resultate bloss für die Praxis hinlänglich genau.

Die Benutzung dieser Apparate besteht darin, dass ein gemessenes Quantum der aufgesogenen Gase der Reihe nach mit auf grosse Oberflächen vertheilten Flüssigkeiten zusammen gebracht wird, welche die einzelnen Bestandtheile des Gases in einer bestimmten Reihenfolge absorbiren, bis auf den Stickstoff, welcher sich ebenfalls aus der Differenz des zur Untersuchung genommenen Gasvolumens und der einzeln nach einander bestimmten Volumina der übrigen Gase ergibt.

An Reagentien sind hierzu erforderlich:

1) Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure; ein Gewichtstheil Kaliumhydroxyd wird in 3 Theilen Wasser gelöst.

2) Pyrogallussaures Kali zur Absorption des Sauerstoffs; 25 g Pyrogallussäure werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und mit 150 cbcm der Kalilauge versetzt.

3) Ammoniakalische Kupferlösung zur Absorption des Kohlenoxydgases. Gleiche Theile Ammoniak und Salmiak werden mit geglühten Kupferspänen so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit intensiv blau geworden ist.

Man übergiesst die Lösungen in den Vorrathsflaschen mit etwas Solaröl, um sie vor Berührung mit Luft zu schützen, weil sonst das pyrogallussaure Kali und die Kupferlösung bald unwirksam werden.

Der Apparat von Winkler[1]) (Fig. 108) besteht aus zwei Röhren, welche durch ein Stück Kautschukschlauch zu einer U-förmigen Röhre verbunden sind, und deren einer Schenkel *A* (die Gasbürette) durch zwei schwach gefettete Hähne *a* und *b* luftdicht abgeschlossen werden kann; der Rauminhalt dieses Schenkels beträgt etwa 100 cbcm, die Röhre ist genau kalibrirt und dient als Messröhre. Sie wird benutzt zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases, indem man dasselbe mit Hilfe eines Aspirators so lange hindurchsaugt, bis man gewiss ist, alle Luft aus der Röhre verdrängt zu haben, worauf man die beiden Hähne schliesst. Das Gas soll vor dem Einführen in die Röhre mit Wasserdampf gesättigt sein, weshalb man dasselbe vorher eine mit angefeuchteter Baumwolle gefüllte Glasröhre passiren lässt, wobei auch aller Russ, Flugstaub etc. zurückgehalten wird. Bei dem Füllen des Messrohres wird nach geschehener Füllung zuerst der Hahn *b*, dann *a* geschlossen, ein etwaiger Ueberdruck in der Röhre aber durch momentanes Oeffnen des Hahnes *a* beseitigt.

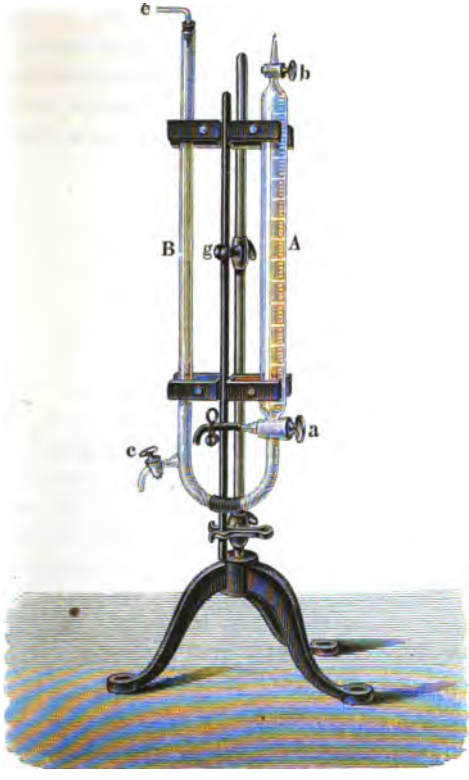
Die Absorptionsflüssigkeit wird in die Röhre *B* gebracht, an welcher der Hahn *c* angebracht ist; bei dem Eingiessen der Lösung bildet

---

[1]) Journal für pract. Chemie, Neue Folge, Bd. 6, S. 203. Zeitschrift für anal. Chemie, Bd. 12, S. 74 und 191. C. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, 2. Abtheilung, S. 132.

sich zunächst des Hahnes *a* unterhalb desselben ein Luftsack, welcher entfernt werden muss. Zu diesem Zweck ist der Hahn *a* mit zwei Durchbohrungen versehen, deren eine quer hindurchgeht, und die Communication beider Röhrenschenkel vermittelt, die andere geht in der Richtung des Hahnschlüssels, der in eine Röhrenspitze ausläuft, welche durch ein Stück Kautschukschlauch mit Quetschhahn abgeschlossen werden kann; durch vorsichtiges Drehen des Glashahns *a* und rasches Schliessen kann man den Luftsack entfernen und ein Nachdrängen der Flüssigkeit verhindern.

Fig. 108.



Dreht man nun den Hahn so, dass die Querbohrung vertical steht, wodurch die Communication beider Röhren hergestellt ist, so beginnt die Absorption unter dem Druck der Flüssigkeitssäule in *B*; um dieselbe zu beschleunigen, ist das Stativ so eingerichtet, dass man das Schenkelrohr wechselweise horizontal und vertical stellen kann, und um den Ausfluss der Flüssigkeit aus *B* hierbei zu verhindern, setzt man auf diesen Schenkel einen Pfropfen mit eingestecktem, rechtwinklig abgebogenem Glasrohr *e*. Bei dem Neigen und Horizontalstellen der Schenkelröhre ist der Hahn *a* allemal so zu stellen, dass die Communication beider Röhren gesperrt ist; zur leichteren Handhabung des Apparates ist ein Stab angenietet, mittelst dessen man den Apparat um *g* dreht, welche Drehachse an einer stellbaren Hülse angenietet ist.

Bei der horizontalen Stellung erfolgt die Absorption sehr lebhaft, was man am besten wahrnimmt, wenn man der Röhre wieder die verticale Stellung giebt, und die Communication beider Röhren herstellt, worauf neue Flüssigkeit nach *A* dringt. Nach erfolgter Absorption müssen die Flüssigkeiten in den communicirenden Röhren gleich hoch gestellt werden, was man durch Ablassen der zu viel vorhandenen Absorptions-

flüssigkeit aus *B* durch *c* bewerkstelligt. Um während des Versuchs den Tisch nicht zu beschmutzen, stellt man den Apparat auf einen grösseren Teller oder Untersatz von Holz.

Das nach *A* eingetretene Flüssigkeitsvolum in Cubikcentimetern entspricht demjenigen des absorbirten Gases, und wenn man dasselbe mit 100 multiplicirt und durch den Rauminhalt der Messröhre dividirt, so erhält man die Menge des in dem Gasgemenge bestimmten Gases in Volumprocenten. Gesetzt, die Messröhre hätte einen Rauminhalt von 92 cbcm und die Flüssigkeit wäre darin nach erfolgter Absorption bis 15,6 cbcm gestiegen, so ergeben sich die Volumprocente des absorbirten Gases aus:

$$92 : 15{,}6 = 100 : V,$$

woraus

$$V = \frac{15{,}6 \,.\, 100}{92} = 16{,}95 \text{ Procent.}$$

Handelt es sich darum, ein Gas auf mehrere seiner Bestandtheile zu untersuchen, so wendet man ebenso viele Apparate an, als man Bestimmungen zu machen hat; man kuppelt die Messröhren der Apparate durch Kautschukschläuche an einander, und saugt sie gemeinsam voll, wodurch man eine der Zahl der Apparate entsprechende Anzahl genau bestimmter Gasvolumina dicht abgeschlossen erhält, welche alle unter gleichem Druck und gleichen Temperaturverhältnissen zur Absperrung gelangten, somit man keine Correctionen vorzunehmen braucht. Man hat nur dafür zu sorgen, dass das Gas und die verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten einen gleichen Temperaturgrad besitzen, was man am besten dadurch erreicht, dass man das Gas vor dem Eintritt in die Messröhren ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss passiren lässt, welches Metall in Folge seiner Wärmeleitungsfähigkeit die Temperaturunterschiede rasch ausgleicht.

Als Absorptionsflüssigkeit für den Wasserdampf benutzt man concentrirte Schwefelsäure; besitzt aber ein Gas ursprünglich schon einen gewissen Wassergehalt, so sind zwei Bestimmungen dafür nothwendig, wovon die eine mit dem betreffenden Gas direct, die andere mit dem durch die feuchte Baumwolle geführten Gase vorgenommen wird. Die Differenz dieser beiden Bestimmungen ergibt den Gehalt des Gases an Wasserdampf.

Die Kohlensäure wird mittelst Absorption durch Aetzkalilösung bestimmt; enthält aber das Gas auch Schwefeldioxyd, so wird dieses mit der Kohlensäure aufgenommen, und man muss dann als Absorptionsflüssigkeit eine Lösung von Jod in Jodkalium von ungefähr der Concentration der Zehntelnormallösung anwenden, durch welche einige Stunden lang ein Strom von Kohlensäure geleitet worden ist, so dass die Jodlösung als damit gesättigt betrachtet werden kann. Bei dem Eindringen der Jodlösung in die das schwefligsaure Gas enthaltende Messröhre wird dieselbe sogleich entfärbt, und erst nach fortgesetztem Wenden zeigt

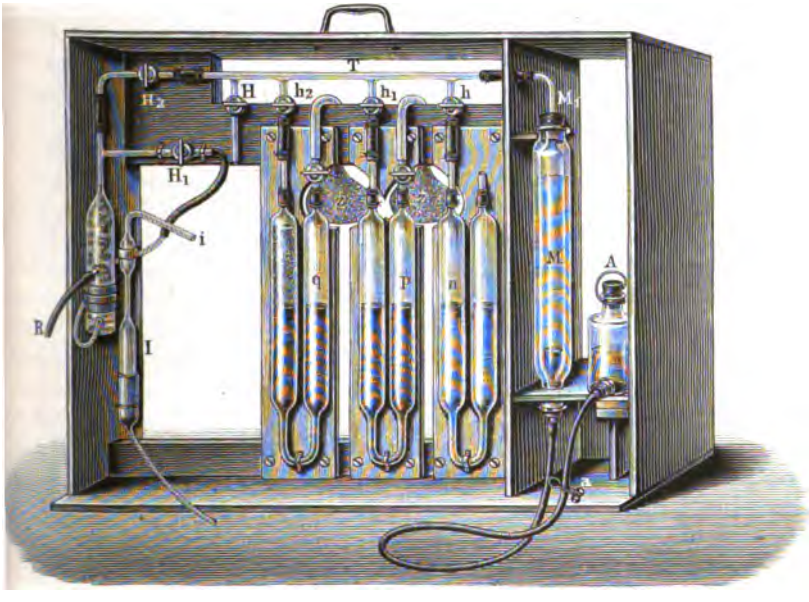
sich ein Jodüberschuss, welcher vorhanden sein muss, wenn die Bestimmung richtig ausfallen soll; bleibt die Jodlösung farblos, so war sie nicht hinlänglich concentrirt, und ein Theil des Schwefeldioxyds ist nicht oxydirt worden, sondern ist nur mechanisch gelöst. Die Differenz der beiden durch Aetzkali und Jodlösung gemessenen Volumina ergibt die Menge Kohlensäure.

Der in dem Gase enthaltene Sauerstoff wird durch eine Auflösung von pyrogallussaurem Kali bestimmt, welche man dadurch jedesmal frisch herstellt, dass man 2 g Pyrogallussäure in wenig Wasser löst, und darauf etwa 100 cbcm einer ziemlich concentrirten Aetzkalilösung zusetzt; die Absorption geht anfangs rasch, später langsamer vor sich, weshalb man einige Minuten zuwarten und den Apparat öfter wenden muss.

Für die Absorption des Kohlenoxydgases benutzt Winkler eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure; der Stickstoff bestimmt sich aus dem Rest per Differenz.

Eine dieser ähnliche Bürette für Gasmessungen wurde von Bunte[1]) angegeben.

Fig. 109.



Den Apparat von Orsat zeigt Fig. 109. Die graduirte cylindrische Messröhre *M* ist durch einen Quetschhahn *a* von einer mit ihr durch einen Kautschukschlauch verbundenen, unten mit einem Tubulus ver-

[1]) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1877, S. 447. Dingler's Journal, Bd. 227, S. 167.

sehenen Flasche A abgeschlossen, und endet oben in ein enges Glasrohr, das durch eine Stopfbüchse mit einem horizontal liegenden, sehr engen Glasrohr T dicht verbunden ist. Die Flasche A wird während des Versuchs geöffnet gehalten, so dass diese mit der Messröhre des Apparates zwei communicirende Gefässe bilden, und man durch Heben und Senken von A die Flasche als Compressor oder Aspirator benutzen kann; stellt man nun durch entsprechendes Heben von A in M und A ein gleiches Niveau der Flüssigkeitssäulen her, so steht das in dem Apparat eingeschlossene Gas stets unter atmosphärischem Druck.

Das horizontale Glasrohr T hat vier Abzweigungen, von denen sämmtliche durch Hähne verschliessbar sind; unter den Hähnen h, h_1 und h_2 befinden sich die U-förmig gebogenen Röhren, die Absorptionsgefässe n, p und q, welche zugleich als Reservoirs für die Absorptionsflüssigkeiten dienen. Durch den Hahn H_2 tritt das Gas in den Apparat, durch den Hahn H wird dasselbe herausgedrückt.

Die Absorptionsgefässe sind cylindrische Glasgefässe von ca. 150 cbcm Inhalt, deren je zwei durch engere Bogenröhren mitsammen verbunden, und oben zu engen Hälsen ausgezogen sind; die eine Hälfte dieser Gefässe ist ganz mit engen, dünnwandigen, oben und unten offenen Glasröhren angefüllt, welche benetzt, dem zu absorbirenden Gase eine grosse Oberfläche bieten. In dem Gefässe q, welches für die Absorption des Kohlenoydgases bestimmt ist, befindet sich statt der Glasröhrchen ein Kupferdrahtgewebe.

Vor dem Hahne H_2 biegt sich das Glasrohr T ab und endigt in eine etwas weitere, mit Baumwolle gefüllte Röhre, um das hier durchstreichende, zur Untersuchung bestimmte Gas von mitgerissenen festen Rauchtheilchen zu reinigen; an dieses mit Baumwolle gefüllte Rohr schliesst sich die Rohrleitung R an, durch welche das Gas zugeführt werden soll. Oberhalb dieser weiteren Glasröhre zweigt ebenfalls ein Glasrohr ab, das durch den Hahn H_1 verschlossen wird, und hier mit einem kleinen Luftinjecteur I in Verbindung gebracht werden kann, welcher den Zweck hat, vor der Benutzung des Apparates die in der Rohrleitung R enthaltene Luft auszupumpen und sie mit Rauchgasen zu füllen. Bläst man nämlich mehreremale hinter einander stark durch das an einem Gummischlauch befestigte Mundstück i, so treibt man durch eine kleine Glasspitze einen kräftigen Luftstrahl in einen kleinen Trichter, reisst die in dem Injecteur enthaltene Luft mit, und bewirkt dadurch in demselben eine Luftverdünnung, wodurch nach und nach die Rohrleitung R ausgesogen wird.

Die Verbindung der Absorptionsgefässe mit den Hähnen h, h_1 und h_2 ist durch enge, dickwandige Glasröhren hergestellt, welche in Stopfbüchsen luftdicht eingelassen und an den Hälsen der Absorptionsgefässe mittelst Kautschukschläuchen luftdicht befestigt sind. Das Messrohr M ist mit einem Glasrohr als Mantel umgeben, welcher mit Wasser gefüllt ist, um Temperaturschwankungen während des Versuchs zu vermeiden.

Die Absorptionsflüssigkeiten in p und q sind veränderlich, und deshalb endigt die eine Hälfte dieser Absorptionsgefässe nicht in die Luft, sondern in einen schlaffen Ballon s von dünnem Kautschuk, welcher nur wenig Luft enthält, so dass derselben der für den Versuch schädliche Gehalt an Sauerstoff sehr bald entzogen wird, und die Untersuchung nur in einer Atmosphäre von Stickstoff vor sich geht, welcher sich indifferent verhält.

Behufs Einstellung des Apparates müssen die Flüssigkeiten in den drei Absorptionsgefässen und in der graduirten Röhre M bis zu den an ihnen eingeätzten Marken emporreichen; zu diesem Zwecke öffnet man A, schliesst die Hähne h, h_1, h_2 und H_2, und öffnet dagegen H so, dass die Communication mit der äusseren Luft hergestellt ist; man hebt nun A mit der rechten Hand, öffnet den Quetschhahn a, und lässt so lange Wasser in die Messröhre M fliessen, bis die Marke M_1 erreicht ist. Nun sperrt man H und hiermit den Apparat von der äusseren Luft ab, öffnet den Hahn h und senkt die Flasche A wieder, wodurch bewirkt wird, dass die Flüssigkeit in n in den links gelegenen Schenkel der Röhre aufsteigt; sobald die Flüssigkeit die dicht unter dem Hahn befindliche Marke erreicht hat, schliesst man h, und bewirkt nun in gleicher Weise die Füllung der links gelegenen Schenkel der Absorbtionsgefässe p und q bis zu den an ihren Hälsen eingeätzten Marken. Die Flüssigkeiten darin müssen nach Schluss der Hähne ihren Stand behalten, sonst ist die Verbindung der Gefässe undicht; hierauf füllt man M wieder bis M_1, reinigt dann die Gasleitung mit Hilfe des Injecteurs, wozu man H_1 öffnen muss, H_2 jedoch geschlossen bleibt, und wenn diese Reinigung genügend geschehen ist, schliesst man H_1, öffnet H_2, stellt A auf seinen Untersatz, wodurch das Wasser aus M abläuft und Gas angesogen wird, und öffnet vorsichtig H, worauf sich sofort das Druckgleichgewicht herstellt. Es ist aber nothwendig, dass man die Flasche A mit so viel Wasser gefüllt hat, dass, wenn dieselbe auf ihrem Untersatz steht, das Niveau des Wassers in der Messröhre unten auf Theilstrich 100 fällt, so dass man jetzt richtig 100 Volumtheile des Gases bei den jeweilig herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen abgemessen hat.

Nachdem so das bestimmte Gasvolum angesogen wurde, schliesst man H_2 und H, öffnet h, und hebt A so weit bei geöffnetem Quetschhahn a, dass das Wasser in M bis zum Theilstrich 0 oben reicht, wodurch die 100 Volumtheile Gas nach n getrieben werden, wo die Aufsaugung der Kohlensäure durch Kalilauge geschieht; durch abwechselndes Heben und Senken von A lässt man das Gas einigemale hin und zurück strömen, bringt dann die Kalilauge in n wieder auf den vorigen Stand, den sie vor dem Versuche hatte, d. h. man bringt sie in dem linksseitigen Schenkel wieder bis zur Marke, schliesst h, und misst nun in M das zurückgebliebene Gas, indem man die Flasche A so hoch hebt, dass die Flüssigkeitsspiegel in M und A in gleichem Niveau stehen, um unter dem Druck der atmosphärischen Luft zu messen. Frische Kalilauge

absorbirt fast momentan, später erst nach einigen Minuten, weshalb ein öfteres Auf- und Absteigenlassen der Flüssigkeit räthlich ist.

Nach geschehener Ablesung in *M* öffnet man h^1, und treibt in gleicher Weise, wie früher, den Gasrückstand nach *p*, wo der Sauerstoff absorbirt wird; diese Absorption geschieht aber nicht so rasch, sondern ist erst nach einigen Minuten beendet, und muss man auch hier die Flüssigkeit einigemale auf und ab treiben, worauf man h^1 schliesst, in *M* in derselben Art, wie vorher, wieder das absorbirte Sauerstoffvolum abliest, und den Gasrest endlich nach Oeffnen von h^2 nach *q* treibt; man wartet auch hier die Absorption des Kohlenoxydgases ab, und verfährt im Uebrigen, wie schon beschrieben wurde.

Der Rest des in der Messröhre *M* am Schlusse der Untersuchung sich vorfindlichen Wassers ist das Maass des Stickstoffs.

Bei einem neuen Einstellen des Apparates braucht man nach Oeffnen von *H* bloss *M* wieder zu füllen und arbeitet dann wie vorher.

Salleron in Paris hat den Apparat dadurch modificirt, dass er das die Verbindung der Messröhren mit den Absorptionsgefässen herstellende Rohr *T* und die Verbindungsstücke daran, sowie die Hähne, aus Zinn anfertigt, weiter auch als Absorptionsgefässe bloss einschenkelige, oben und unten verjüngte Glascylinder verwendet, deren untere Rohrenden durch Kautschukpfropfen derart in den einen Hals zweihalsiger Flaschen eingesetzt sind, dass sie darin bis nahe zum Boden reichen; diese Flaschen dienen als die Reservoirs zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeiten. Die Tubuli der Flaschen sind für gewöhnlich verschlossen, während des Versuchs aber geöffnet. Statt des Injecteurs ist ein Dreiweghahn angebracht, und zum Aussaugen der Luft aus dem Apparat dient ein aussen seitlich angebrachter Blasebalg, der hier als Sauger wirkt.

Aaron[1]) hat diesen so modificirten Apparat vereinfacht und verbessert, Muencke[2]) und Schwakhöfer[3]) haben denselben in neuerer Zeit wieder modificirt, und Kasalowsky hat denselben durch Beigabe eines Zugmessapparates vervollständigt[4]).

Weinhold[5]) stellt an dem Orsat'schen Apparate die folgenden Mängel aus:

1) Die Verbindungsstellen müssen oft controlirt werden, um ihre Dichtheit zu erproben.

2) Das kleine Gasvolum der Verbindungsstellen entzieht sich der Messung.

3) Die Absorptionsflüssigkeiten müssen auf ihre Wirsamkeit öfter controlirt werden, da sie für mehrere Analysen dienen.

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 217, S. 220.

[2]) Ebenda., Bd. 225, S. 557.

[3]) Zeitschrift des berg- und hüttenmännischen Vereins für Steiermark und Kärnthen, 1878, S. 78.

[4]) Osterr. Ztschft. f. Berg- und Hüttenwesen, 1878, S. 407.

[5]) Dingler's Journal, Bd. 219, S. 469.

4) Kleine Unvorsichtigkeiten in der Handhabung der Aspiratorflasche bringen leicht die Absorptionsflüssigkeiten in die Hähne oder Verbindungsröhren, wodurch der Apparat in Unordnung gebracht wird und eine umständliche Reinigung erfordert.

Fischer[1]) und Winkler[2]) widersprechen diesen Einwürfen.

Der Orsat'sche Apparat hat den wesentlichen Vortheil, dass die Absorptionsflüssigkeiten nicht in die Messröhre gelangen, seine Handhabung ist bequem, und in sehr vielen Fällen sind die damit erzielten Resultate hinlänglich genau.

Apparate und Methoden zur Untersuchung der Gase durch Verbrennung wurden angegeben von:

Erdmann und Grass[3]); Verbrennung mit Sauerstoff.

Fresenius[4]), Verbrennung mit Luft.

Orsat[5]), Verbrennung mit überschüssigem Sauerstoff, derart, dass man das Gas mit Luft gemengt durch ein zum Rothglühen erhitztes capillares Platinrohr leitet, und hierbei so viel Wasserstoff zuführt, dass stets ein Ueberschuss von Luft vorhanden ist, damit eine vollständige Verbrennung erzielt werde.

Ermittelung der Wärmeeffecte der Gase. Die Wärmeeffecte derjenigen Gase, welche erst zur Verbrennung dienen sollen, also die Wärmeeffecte der gasförmigen Brennstoffe, können ebenfalls aus den Resultaten einer vorhergegangenen Untersuchung durch Rechnung ermittelt werden. Die Untersuchung dieser Gase auf ihre Bestandtheile geschieht nach einer der eben angegebenen Methoden.

Berechnung des absoluten Wärmeeffects der gasförmigen Brennstoffe (Verbrennungswärme). Die zu Feuerungen bestimmten Gase werden gewöhnlich aus geringwerthigen Brennmaterialien, welche direct in festem Zustande keine Verwendung finden könnten, in eigenen Apparaten, den Generatoren, erzeugt, oder sie bilden sich bei den metallurgischen Processen (hauptsächlich Gichtgase), und sie enthalten im Wesentlichen Kohlenoxydgas, Kohlendioxyd, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgase und Stickgas. Nicht allein die eben erwähnte Möglichkeit der Verwendung minderer Brennstoffsorten und sonst werthloser Abfälle, sondern auch die bei Anwendung solcher Brennstoffe noch erreichbaren hohen Verbrennungseffecte (Temperaturen) führen immer mehr und mehr dahin, Gase als Brennstoff zu verwenden, und muss die Gasfeuerung in allen jenen Fällen, wo es sich um Erreichung hoher Temperaturen handelt, als unsere Zukunftsfeuerung betrachtet werden; diese Art der Feuerung

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 221, S. 469.

[2]) Dessen Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, 2. Abtheilung, S. 171.

[3]) Journal für practische Chemie, Bd 102, S. 257.

[4]) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 3, S. 339.

[5]) Note sur analyse industrielle du gaze, Paris, p. 19. C. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, 2. Abtheilung, S. 198.

gewinnt stetig an Ausbreitung und wird mit der Zeit eine allgemeine werden.

Bei Entwickelung der für diese Berechnungen nöthigen Formeln folgen wir der von Lindauer[1]) gegebenen Anleitung.

Unter der Annahme, dass die Verbrennungswärme bei Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen, bei deren Bildung nicht viel Wärme frei wird und deren Aggregatzustand derselbe bleibt, gleich ist der Summe der Verbrennungswärmen der in den Gasmischungen enthaltenen, einzelnen brennbaren Gase (die Mischung der Gase erfolgt nämlich vor ihrer Verwendung und ihr Aggregatzustand bleibt unverändert) lässt sich der absolute Wärmeeffect der Gasgemenge folgends berechnen:

Es seien in einem Gasgemenge $g, g_1, g_2, g_3 \ldots g_n$ die Gewichte der einzelnen Bestandtheile des Gases, $a, a_1, a_2, a_3 \ldots a_n$ die denselben entsprechenden Verbrennungswärmen, und A die Verbrennungswärme des Gasgemenges, beide letzteren in Calorien ausgedrückt, so ist:

$$A(g + g_1 + g_2 + g_3 + \cdots g_n) = ag + a_1 g_1 + a_2 g_2 + a_3 g_3 + \cdots a_n g_n,$$

woraus

$$A = \frac{ag + a_1 g_1 + a_2 g_2 + a_3 g_3 + \cdots a_n g_n}{g + g_1 + g_2 + g_3 + \cdots g_n},$$

d. h.

$$A = \frac{\Sigma ag}{\Sigma g}.$$

Die Zusammensetzung eines Generatorgasgemenges, aus Torf erzeugt, bestehe z. B. aus:

Stickgas	63,1 Procent
Kohlensäure	14,0 „
Kohlenoxydgas	22,4 „
Wasserstoffgas	0,5 „
zusammen	100,0 Procent,

so hat man dem Obigen zufolge:

	g	a	ag
Stickstoff	63,1	—	—
Kohlensäure	14,0	—	—
Kohlenoxydgas . . .	22,4	2403	53827,2
Wasserstoffgas . . .	0,5	34462	17221,0
demnach	$\Sigma g = 100,0$		$\Sigma ag = 71048,2$

und der absolute Wärmeeffect dieses Gases ist:

$$A = \frac{\Sigma ag}{\Sigma g} = \frac{71048,2}{100} = 710,482 \text{ Calorien}.$$

Berechnung des pyrometrischen Wärmeeffects der gasförmigen Brennstoffe. (Verbrennungstemperatur.) Den absoluten

[1]) Dessen Compendium der Hüttenchemie, Prag, 1861.

Wärmeeffect eines Generatorgases aus Torf haben wir eben gefunden mit 710,482 Calorien, d. h. ein Gewichtstheil dieser Gase würde ein Gewichtstheil Wasser auf 710 Grade erhitzen, oder: ein Gewichtstheil des Gases würde 710 Gewichtstheile Wasser von bestimmter Temperatur um 1 Grad höher erwärmen.

Die Verbrennungsproducte aber, die sich bei der Verbrennung bilden, besitzen eine andere specifische Wärme, als das Wasser, sie besitzen demnach auch eine andere Temperatur. Je grösser im Allgemeinen die specifische Wärme eines Körpers ist, eine um so grössere Verbrennungswärme gibt derselbe, und je mehr Kohlenstoff ein Brennmaterial enthält, um so höher ist seine Verbrennungstemperatur.

Unter specifischer Wärme oder Wärmecapacität versteht man jene Anzahl Calorien, welche eine Gewichtseinheit eines Körpers bedarf, um einen Temperaturgrad höher erwärmt zu werden.

Die specifischen Wärmen der vorzüglichsten gasförmigen Brennstoffe für Wasser = 1 sind:

	Specifische Wärme bei constantem Druck	Specifische Wärme bei constantem Volumen
Atmosphärische Luft . . .	0,2370	0,1668
Sauerstoff	0,2182	0,1547
Stickstoff	0,2440	0,1714
Wasserstoff	3,4046	2,3885
Kohlenoxydgas	0,2479	0,1753
Kohlensäure	0,2164	0,1702
Wasserdampf	0,4750	0,3621
Grubengas	0,5929	0,4659
Oelbildendes Gas	0,3694	0,2968

Die specifische Wärme der Gase ändert sich mit der Temperatur nicht, wie dies Regnault und Clausius nachgewiesen haben, während sich dieselbe bei den festen Brennstoffen und festen Körpern überhaupt ändert.

Der pyrometrische Wärmeeffect kann aber nicht durch die Anzahl Calorien, welche bei der Verbrennung frei werden, gemessen werden, sondern er wird durch den dabei erzeugten Wärmegrad ausgedrückt, d. h. durch einen Wärmemesser, Thermometer, Pyrometer, angegeben.

Bedeutet nun C die specifische Wärme der Verbrennungsproducte, und P die Temperatur derselben, d. h. den pyrometrischen Wärmeeffect, so muss:

$$A = \frac{\Sigma ag}{\Sigma g} = CP \text{ sein,}$$

woraus

$$P = \frac{\Sigma ag}{\Sigma g} \cdot \frac{1}{C}.$$

Die specifische Wärme zusammengesetzter Brennstoffe ist nahezu gleich der Summe aus den Producten der absoluten Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile in die ihnen zugehörigen specifischen Wärmen, dividirt durch das absolute Gewicht des Gasgemenges (vorausgesetzt, dass die Verbrennungsgase unter einander keine chemische Verbindung eingehen, sondern bloss ein Gemisch derselben darstellen).

Seien nun $p, p_1, p_2, p_3 \ldots p_n$ die Gewichte der in einem Verbrennungsproducte enthaltenen Bestandtheile, und $c, c_1, c_2, c_3 \ldots c_n$ die denselben zukommenden specifischen Wärmen, so ist die specifische Wärme C des Gasgemenges·

$$C = \frac{cp + c_1p_1 + c_2p_2 + c_3p_3 + \cdots c_np_n}{p + p_1 + p_2 + p_3 + \cdots p_n},$$

d. i.

$$C = \frac{\Sigma cp}{\Sigma p}.$$

Wenn wir diesen Ausdruck in die obige Formel substituiren, erhalten wir:

$$P = \frac{\Sigma ag \,.\, \Sigma p}{\Sigma g \,.\, \Sigma cp}.$$

Das Gewicht eines unverbrannten Gases aber Σg mehr dem Gewichte der zur Verbrennung nöthigen atmosphärischen Luft ist gleich dem Gewichte der verbrannten Gase Σp, somit reducirt sich obiger Ausdruck auf

$$P = \frac{\Sigma ag}{\Sigma cp}.$$

Das früher aus Torf erzeugte Gasgemenge haben wir angenommen als bestehend aus:

Stickstoff	63,1	Procent,
Kohlensäure	14,6	„
Kohlenoxydgas	22,4	„
Wasserstoffgas	0,5	„
zusammen	100,0	Procent.

Zur Verbrennung dieses Gases sind nöthig:

für das Kohlenoxydgas noch: $28 : 16 = 22{,}4 : x \;\ldots\; x = 12{,}8$
„ „ Wasserstoffgas „ : $2 : 16 = 0{,}5 : y \;\ldots\; y = 4{,}0$
zusammen 16,8 Gewthle.

Sauerstoff, welche, weil in der atmosphärischen Luft auf 23 Gewichtstheile Sauerstoff 77 Gewthle. Stickstoff kommen, noch: $23 : 77 = 16{,}8 : z$, $z = 56{,}2$ Gewichtstheile Stickstoff mit sich führen, oder anders aus-

gedrückt in 16,8 + 56,2 = 73,0 atmosphärischer Luft enthalten sind.

Das zu verbrennende Gas besteht demnach vor der Verbrennung aus einem Gemenge von:

	g	
Stickstoff 63,1 + 56,2	= 119,3	Gewichtstheilen
Kohlensäure	= 14,0	„
Kohlenoxydgas	= 22,4	„
Wasserstoffgas	= 0,5	„
Sauerstoffgas	= 16,8	„
	Σg = 173,0	Gewichtstheilen,

und es berechnet sich:

	g	a	ag
für Stickstoff	119,3	—	—
„ Kohlensäure . . .	14,0	—	—
„ Sauerstoffgas . .	16,8	—	—
„ Kohlenoxydgas . .	22,4	2403	53827,2
„ Wasserstoffgas . .	0,5	34462	17221,0
		wie früher Σag =	71048,2

Nach erfolgter Verbrennung besteht das Gas aus:

28 CO bedürfen zur Verbrennung 16 O, somit 22,4 : x, und x = 12,8 O, d. h. es entstehen jetzt 22,4 + 12,8 = 35,2 Gewichtstheile Kohlensäure, welche mit der früher vorhandenen 14,0 + 35,2 = 49,2 Gewichtstheile ausmachen.

Ferner: 2 H bedürfen 16 O, somit 0,5 H : y und y = 4,0 O, d. h. es entstehen 0,5 + 4,0 = 4,5 Wasserdampf. Weiter kommt noch die bereits berechnete Menge Stickstoff hinzu, und das verbrannte Gas besteht demnach aus:

Stickstoff	119,3	Gewichtstheilen
Kohlensäure	49,2	„
Wasserdampf	4,5	„
	Σp = 173,0	Gewichtstheilen,

und es berechnet sich hieraus:

	p	c	pc
für Stickstoff	119,3	0,2440	29,10
„ Kohlensäure . . .	49,2	0,2164	10,66
„ Wasserdampf. . .	4,5	0,4750	2,13
		Σcp =	41,89,

somit

$$P = \frac{\Sigma ag}{\Sigma cp} = \frac{71048{,}2}{41{,}89} = 1696^{0}\,\text{C.}$$

Die Verbrennungstemperaturen der wichtigsten Gase sind:

	bei der Verbrennung mit Sauerstoff	atmosphärischer Luft
Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas	4275°	1488°
Kohlenstoff zu Kohlensäure	10183°	2730°
Kohlenoxydgas zu Kohlensäure . . .	7067°	2990°
Wasserstoff zu Wasser	8061°	3199°
Grubengas zu Kohlensäure und Wasser	7851°	2659°
Oelbildendes Gas zu Kohlensäure und Wasser	9176°	2907°

Für die Verbrennung im geschlossenen Raume, wo nicht der Druck, sondern das Volumen der verbrennenden Gase constant bleibt, muss die specifische Wärme bei constantem Volumen in Rechnung gezogen werden; unter diesen Umständen fällt die Verbrennungstemperatur höher aus, aber da die neu entstandenen Verbrennungsproducte im geschlossenen Raume, d. i. bei constantem Volumen sich nicht ausdehnen können, so ist hierin die Explosivität des Gasgemenges, d. h. der Druck, den dasselbe bei seiner Verbrennung auf die Gefässwände ausübt, bedingt.

In ganz derselben Weise, wie für gasförmige, wird auch der pyrometrische Wärmeeffect der festen Brennstoffe berechnet; die specifische Wärme der Asche wird mit 0,2000 in Rechnung gebracht, und auf den in dem festen Brennstoff bereits vorhandenen Sauerstoff Rücksicht genommen, d. h. um so viel weniger atmosphärische Luft als zur Verbrennung nöthig ermittelt, als dem schon vorhandenen Sauerstoff entspricht.

Jede Vorwärmung des Brennmaterials sowie der Verbrennungsluft bedingt eine Temperaturerhöhung bei der Verbrennung des Brennstoffs; die einschlägigen Berechnungen würden zu weit führen, und es wird genügen, hier auszusprechen, dass die Temperaturerhöhung, welche durch die Vorwärmung hervorgebracht wird, etwa die Hälfte jener Temperaturen beträgt, auf welche die Verbrennungsluft, oder der Brennstoff, oder beide zugleich vor ihrer Verbrennung vorgewärmt wurden.

Bei der Untersuchung fester Brennstoffe erhält man die Mengen der Bestandtheile in Gewichtsprocenten, wie dies für die Berechnung der Wärmeeffecte nothwendig ist; bei der Untersuchung der Gase erfährt man aber die procentische Zusammensetzung dem Volumen nach, und man muss demnach die Zusammensetzung derselben nach Gewichtsprocenten erst suchen.

Umrechnung der Gasgemenge von Volumtheilen auf Gewichtstheile. Ein Gasgemenge, dessen einzelne Bestandtheile den Volumprocenten nach bekannt ist, wird auf Gewichtsprocente reducirt, wenn man die einzelnen Volumina mit den zugehörigen specifischen Gewichten multiplicirt, diese Producte addirt und die so gefundenen Ziffern auf 100 bezieht.

Die specifischen Gewichte der gasförmigen Brennstoffe sind die folgenden:

	Specifisches Gewicht
Stickstoff	0,96744
Kohlensäure	1,52025
Kohlenoxydgas	0,96744
Wasserstoffgas	0,06911
Sauerstoffgas	1,11100
Grubengas	0,55327
Oelbildendes Gas	0,57100

Es bestehe z. B. ein aus Torf erzeugtes Generatorgas dem Volumen nach aus:

62,22 Proc. Stickstoff,
8,79 „ Kohlensäure,
22,09 „ Kohlenoxydgas und
6,90 „ Wasserstoffgas

zusammen 100,00 Procent.

Die Producte aus diesen Zahlen in die entsprechenden specifischen Gewichte geben:

$$62{,}22 \times 0{,}96744 = 60{,}19$$
$$8{,}79 \times 1{,}52025 = 13{,}26$$
$$22{,}09 \times 0{,}96744 = 21{,}37$$
$$6{,}90 \times 0{,}06911 = 0{,}48$$

zusammen 95,30.

Nach:

$$95{,}30 : 60{,}19 = 100 : x,$$

dann

$$95{,}30 : 13{,}26 = 100 : y, \text{ etc.}$$

ergibt sich die procentische Zusammensetzung dieses Gases dem Gewichte nach mit:

63,15 Proc. Stickstoff,
13,91 „ Kohlensäure,
22,31 „ Kohlenoxydgas,
0,50 „ Wasserstoffgas,

zusammen 99,87 Procent.

Eisen.

Die Eisenproben auf trockenem Wege haben ausser der Bestimmung des Metallgehaltes mitunter auch den Zweck, die für die vortheilhafteste Verschmelzung der Erze geeigneten Zuschläge der Art und Menge nach zu ermitteln, Möllerproben, oder auch den im Grossen eingeleiteten Schmelzbetrieb durch im Kleinen angestellte Tiegelschmelzversuche zu controliren, Controleproben, in welchem letzteren Falle man die Proben mit denselben Materialien und in demselben Verhältniss gemengt, wie sie dem Schmelzbetrieb übergeben werden, vornimmt.

Man ist zwar im Stande, durch die trockene Eisenprobe bei richtig getroffener Beschickung und richtiger Leitung der Temperatur auch hinlänglich richtige und genaue Resultate zu erhalten; sie gibt den ausbringbaren Roheisengehalt an und bietet wohl den Vortheil, dass sie auch von Leuten vorgenommen werden kann, von welchen man keine besonderen wissenschaftlichen Kenntnisse verlangt, wenn sie einmal für Vornahme derselben eingeübt und sonst verlässlich sind; allein die Eisenproben auf nassem Wege, obwohl sie nur den Gehalt an reinem, metallischem Eisen angeben, erfordern einen geringeren Zeitaufwand und geben Gelegenheit, in derselben Zeit, welche eine trockene Eisenprobe vom Einwägen an bis zum Ausschlacken und Auswägen des Königs nach genügend erkaltetem Tiegel erfordert, beide Oxydationsstufen des Eisens, wie sie in einem Erze enthalten sind, bestimmen zu können, welche Kenntniss für den Hüttenmann wichtig ist, denn sie entscheidet über eine nothwendige Röstung vor dem Verschmelzen der Erze. Auch stellen sich die Kosten bei Vornahme nur einer Probe billiger, wenn sie auf nassem Wege vorgenommen wird, und gewiss nicht höher, wenn mehrere Proben gleichzeitig vorgenommen werden. Die Möller- und Controleproben schliesslich werden, wenn Erzanalysen vorhanden sind, durch Anwendung der stöchiometrischen Berechnung überflüssig, denn dieselbe ist in kurzer Zeit durchgeführt und für jede Gattirungs- und Beschickungsänderung möglich.

Eisenerze. Die zur Untersuchung gelangenden Eisen haltenden Mineralien sind:

1) Eisenoxyde; hierher gehören die wichtigsten und am häufigsten vorkommenden Eisenerze, als:

a) Magneteisenstein, Eisenoxyduloxyd, Magnetit, octaëdrisches Eisenerz (Fe_3O_4). Derselbe ist schwarz, hat oft unvollkommenen Metallglanz, ist spröde, magnetisch, und gibt einen schwarzen Strich; seine Härte ist 5,5 bis 6,5, seine Eigenschwere 5,09, er besteht, wenn er rein ist, aus 68,96 Eisenoxydul und 31,04 Eisenoxyd, und enthält dann 74,4 Proc. metallisches Eisen. Vor dem Löthrohr ist er schwer schmelzbar, mit Borax und Phosphorsalz erhält man in der Oxydationsflamme gelbe bis rothe, in der Reductionsflamme bouteillengrüne Gläser; die in der äusseren Löthrohrflamme erhaltenen Perlen sind, so lange sie heiss sind, dunkler gefärbt, und werden bei dem Erkalten lichter (aus Roth in Gelb), die Phosphorsalzperlen entfärben sich bei der Abkühlung rascher, als die Boraxperlen. Von Soda werden die Eisenerze nicht aufgelöst.

b) Eisenoxyd, Hämatit, Eisenglanz, Blutstein, rother Glaskopf, Eisenglimmer, Rotheisenstein (Fe_2O_3), in reinem Zustande mit 70 Proc. Eisengehalt. Er ist stahlgrau, dunkelgrau bis eisenschwarz, spröde, metallglänzend, der Strich kirschroth bis röthlichbraun, seine Härte 5,5 bis 6,5, sein specif. Gew. 5,25; er zeigt häufig einen geringeren Zusammenhang der Theile und ist dann erdig, matt, roth und oft abfärbend. Man unterscheidet dichten, faserigen, thonigen, ockerigen und oolithischen Rotheisenstein, und dann enthält derselbe je nach seiner Reinheit 20 bis 50 Proc. Eisen. Die reinsten Varietäten sind der Eisenglanz, Eisenglimmer und Glaskopf, doch beziehen sich die Bezeichnungen dieser Mineralspecies bloss auf zufällige äussere Gestalten und Verunreinigungen. Vor dem Löthrohr wird er in der inneren Flamme schwarz und magnetisch, mit Borax und Phosphorsalz verhält er sich wie der Magnetit und wie alle folgenden Eisenerze.

c) Eisenhydroxyd, Brauneisenstein, Limonit, brauner Glaskopf, prismatisches Eisenerz, Nadeleisenerz, Göthit, Bohnerz. Man unterscheidet hauptsächlich zwei Arten des natürlich vorkommenden Brauneisensteins, das Nadeleisenerz ($Fe_2O_2[OH]_2$) mit 89,89 Eisenoxyd und 10,11 Wasser, und den eigentlichen Brauneisenstein (Limonit), ($Fe_4O_3[OH]_6$) mit 85,58 Eisenoxyd und 14,42 Wasser; der Eisengehalt richtet sich in den unreineren Varietäten nach dem Gehalte an reinem Eisenoxydhydrat. Er ist braun in verschiedenen Abstufungen, spröde, nicht magnetisch, hat Diamantglanz, kommt aber zumeist von geringerem Zusammenhang der Theile vor, und ist dann mehr weniger dicht, erdig, matt, ockerig oder mulmig; er gibt einen gelbbraunen Strich, seine Härte ist 5,0 bis 5,5, sein specif. Gew. 3,92. Die meisten Brauneisenerze enthalten etwas Mangan; bei dem Glühen werden sie roth bis rothbraun, die stark Mangan haltenden dunkel braunroth, und geben, im Kolben erhitzt, etwas Wasser ab.

d) Der Thoneisenstein, Gelbeisenstein, mehr weniger Thonerde haltende, von Gelb in Braun und Roth gefärbte Varietäten des

Roth- und Brauneisensteins mit verschiedenem Eisengehalt, und stets Hydratwasser, mitunter bedeutende Mengen davon enthaltend.

e) Der Raseneisenstein, Wiesenerz, Sumpferz, Morasterz, Quellerz enthält meistens Eisenhydroxyd; es ist derb, porös, auch schwammartig, ist ein Erzeugniss der neuesten Zeit, gelblich oder grünlichbraun bis schwarz, fettglänzend, und hat stets Thon und Sand beigemengt.

Seltener kommen

f) Titaneisenerz, Ilmenit und

g) Franklinit zur Prüfung und Verhüttung.

2) Eisensalze. Von diesen Verbindungen werden nur jene zu den eigentlichen Eisenerzen gezählt, welche das Eisenoxydul in Verbindung mit Kohlensäure enthalten; die Kieseleisensteine kommen mehr nur als Zuschläge zur Anwendung. Hierher gehören:

a) Der Spatheisenstein, Eisenspath, Siderit, Flinz, Blauerz, Weisserz, Stahlstein ($FeCO_3$), im reinen Zustand mit 48,27 Proc. Eisen, gewöhnlich derb, körnig, nicht selten aber auch krystallinisch, grau, gelblich bis braun, glasglänzend; er besteht aus 62,0 Eisenoxydul und 38 Kohlensäure. Seine Härte ist 3,5 bis 4,5, seine Eigenschwere 3,7 bis 3,9, sein Strich weiss oder grau. Vor dem Löthrohr wird er schwarz und magnetisch, und da er gewöhnlich Mangan enthält, gibt er mit Soda die Reaction auf Mangan.

b) Sphärosiderit, thoniger Eisenspath, ein inniges Gemenge von Spatheisenstein mit Thon, in kugeligen, schaligen Massen von grauer bis brauner Farbe, von mattem, erdigem Ansehen und variablem Eisengehalt.

c) Der Kohleneisenstein, Blakband, ein von beigemengter Kohle schwarz gefärbter Sphärosiderit; er ist glanzlos und gibt einen braunen bis schwarzen Strich.

d) Chamoisit, selten rein, mit 49 Proc. Eisen in reinem Zustande; er ist derb bis fein oolithisch, dicht, grünlichschwarz, gibt einen grünlichgrauen Strich, ist schwach magnetisch und schwach glänzend; seine Härte ist 3, sein specif. Gew. 3,0 bis 3,4. Vor dem Löthrohr brennt er sich roth, im Kolben gibt er Wasser.

3) Schwefelverbindungen, welche gegenwärtig in gut abgeröstetem Zustande theils als Futter für Puddelöfen, theils auch zur Roheisendarstellung im Hohofen (Rheinland-Westfalen) verwendet werden. Es gehören hierher:

a) Der gemeine Eisenkies, hexaëdrischer Eisenkies, Vitriolkies, Pyrit, Schwefelkies (FeS_2); er ist messinggelb, speis- oder goldgelb, metallglänzend, seine Härte 7,7 bis 8,5, specif. Gew. 4,8 bis 5,2. Er ist spröde und gibt am Stahle Funken; sein Strich ist braunschwarz, und beim Zerschlagen und Verreiben verbreitet er einen Schwefelgeruch. Er besteht aus 46,08 Proc. Eisen und 53,92 Proc. Schwefel.

b) Markasit, Strahlkies, Leberkies, Speerkies, Kamm-

kies, Wasserkies, prismatischer Eisenkies (FeS_2); er ist graulich speisgelb, metallglänzend, spröde, und gibt einen dunkel grüngrauen Strich. Seine Härte beträgt 6,0 bis 6,5, das specif. Gew. 4,68 bis 4,84. Einige dieser Varietäten enthalten Einfachschwefeleisen, und dann sind sie mehr weniger verwitterbar.

c) Magnetkies, Pyrrhotin, rhomboëdrischer Eisenkies (Fe_7S_8), speisgelb und kupferroth, oft braun angelaufen, metallglänzend; der Strich ist grauschwarz verdunkelnd. Er ist etwas magnetisch, seine Härte 3,5 bis 4,5, das specif. Gew. 4,63. Vor dem Löthrohr schmilzt er in der inneren Flamme zu einem grauschwarzen, stark magnetischen Korn, gibt im Glasrohr erhitzt kein Sublimat, aber schweflige Säure, im Kolben erhitzt bleibt er unverändert; die beiden vorher angeführten geben bei sonst gleichem Verhalten im Kolben ein Sublimat von Schwefel.

4) Schlacken von den Eisenraffinirprocessen. Obwohl nicht eigentliche Eisenerze werden die reineren davon (Schweissschlacken, Garschlacken) auch zur Eisenerzeugung verwendet.

Zur Untersuchung gelangen ferner häufig auch die Educte und Producte des Eisenhüttenbetriebes, wie Roheisen, Stabeisen und Stahl.

Eisenprobe auf trockenem Wege.

Die Roheisenprobe auf trockenem Wege wird entweder in Kohlentiegeln (deutsche Eisenprobe) oder in Graphittiegeln (englische Eisenprobe) vorgenommen.

Zur Verminderung der Kosten bei Anstellung der Eisenproben in Kohlentiegeln werden dieselben seit Jahren in Schweden und auch an anderen Orten in kleineren Tiegeln vorgenommen, demgemäss stehen auch kleinere Sefström'sche Gebläseöfen von sonst gleicher Einrichtung, wie der bereits beschriebene, hierbei im Gebrauche [1]).

Deutsche Eisenprobe. Eine richtige Wahl der anzuwendenden Beschickung ist von Wesenheit. Als Zuschlagsmittel empfehlen sich am besten Kalk in Form von Kreide oder als carrarischer Marmor, welcher letztere in kleinen Stücken billig zu haben ist, und Flussspath. Borax empfiehlt sich im Allgemeinen nicht zur Anwendung, weil derselbe sehr leichtflüssig und geneigt ist, Eisen zu verschlacken, aus dem neu entstandenen Borat aber kann das Eisen nur nach längerer Zeit und in sehr hoher Temperatur, also nur bei hohem Brennstoffaufwand wieder reducirt und gewonnen werden. Thon und Quarz kommen seltener zur Anwendung. Es muss stets der Einsicht des Probirers überlassen bleiben, welche Zuschläge für die einzelnen Erze zu wählen sind; auch bestehen in den Probirlaboratorien für die dort am häufigsten zur Probe

[1]) Berg- und Hüttenm. Jahrbuch, Band 3, S. 250.

gelangenden Erze bestimmte Vorschriften und Beschickungsrecepte. Im Allgemeinen beschickt man kalkige Erze mit Thon und Quarz, thonige mit Kalk und Flussspath, quarzige Erze und Frischsschlacken mit Flussspath oder Kalk und Thon.

Zu Pribram werden $^1/_2$ Centner Quarz und Thon haltende Roth- und Brauneisensteine mit $^1/_2$ Centner Borax, 20 Pfund Flussspath und 2 Pfund Kohlenpulver, Kalk haltende mit Borax allein, oder mit Quarz haltendem Thon oder mit Quarz beschickt.

In Clausthal[1]) beschickt man reiche Erze mit wenig oder keinen Erden mit 10 Proc. Flussspath, 10 Proc. Kreide und 15 bis 20 Proc. Thon; kalkige Erze mit 15 bis 20 Proc. Thon, 20 bis 40 Proc. Quarz und bei Anwesenheit grösserer Mengen Bittererde noch mit 10 Proc. Kreide. Thonige Erze werden mit 20 bis 25 Proc. Kreide und 25 Proc. Flussspath, kieselige mit 20 Proc. Kreide, 25 Proc. Flussspath und 2 bis 3 Proc. Thon mehr, Eisenfrischschlacken mit 15 bis 20 Proc. Kreide, 15 bis 20 Proc. Flussspath und 5 bis 10 Proc. Thon beschickt.

Im Laboratorium der Bergakademie zu London[2]) wird folgends beschickt: Von Gangarten freie oder fast freie Erze, wie Magneteisenstein, Glasköpfe, Eisenglanz etc., werden für je 10 Gewichtstheile Erz mit 2 bis $2^1/_2$ Gewthln. Glas und $2^1/_2$ bis 3 Gewthln. Kalk oder mit 1 Sand, 2 Porcellanerde und $2^1/_2$ Kalk, oder mit 5 Gewthln. Hohofenschlacke oder ebenso viel Flussspath beschickt.

Erze mit vorwaltend quarziger Gangart, Roth- und Brauneisensteine und Raffinirschlacken werden mit 1 Gewthl. Glas und 4 Thln. Kalk, oder 2 Thln. Porcellanthon und 4 Thln. Kalk, Frischschlacken mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. Kreide, $1^1/_2$ bis 2 Thln. Flussspath und $^1/_2$ Thl. Thon beschickt.

Erze mit vorwaltend basischer Gangart beschickt man mit 3 bis 4 Thln. Glas und $1^1/_2$ bis 2 Thln. Kalk, oder mit 1 Theil Sand, 2 Thln. Porcellanthon und $1^1/_2$ Thln. Kalk.

Erze mit vorwaltendem Gehalt an Kieselthon, hauptsächlich Thoneisensteine, mit 0 bis $2^1/_2$ Glas und $2^1/_2$ bis 3 Kalk, oder mit 0 bis 2 Porcellanthon und 2 bis 3 Kalk, oder mit 0 bis $2^1/_2$ Kreide und 2 bis $2^1/_2$ Thln. Flussspath.

Die weitaus meisten der in der nördlichen Hälfte Oesterreichs vorkommenden Eisensteine sind durchweg kieselerdereich und enthalten auch gewöhnlich schon bedeutende Mengen Thonerde; mit Rücksicht auf die Erzeugung einer weniger sauren Schlacke habe ich stets bei folgender Beschickung die besten Resultate erhalten: Auf 100 Gewthle. Roth- oder Brauneisenstein 50 Gewthle. Flussspath und 50 Thle. carrarischen Marmor; nur bei Thoneisensteinen oder sonst sehr thonerdereichen Eisenerzen habe ich zu diesen Zuschlägen 10 bis 20 Gewthle. Borax zur Verflüssigung der sonst sehr strengflüssigen Schlacken zugesetzt. Ich habe

[1]) Kerl's „Metallurg. Probirkunst", 1866, S. 333.
[2]) Percy, „Ausführl. Handb. d. Eisenhüttenkunde", I. Abth., 1864, S. 453.

die Erfahrung gemacht, dass man bei Anwendung einer gleichen oder nahezu gleichen Gewichtsmenge schlackengebender Bestandtheile und Erz die besten Resultate erhält, und die so angestellten Proben haben bei Abfall von lichten, steinigen oder emailartigen, mitunter schneeweissen Schlacken nie über $^1/_2$ Proc. Differenz gezeigt.

Ausführung der Probe. 3 bis 5 g gepulvertes und gesiebtes bei 110° C. getrocknetes Erz wird abgewogen, mit den ebenfalls gewogenen Zuschlägen auf Glanzpapier mit einem Glasstab oder in einer Mengkapsel mit dem Mengspatel gemengt, und das Gemenge in den ausgefütterten Kohlentiegel gefüllt; etwa am Papier haften Gebliebenes wird mit einem etwas steifen, kleineren Pinsel nachgekehrt. Man muss Acht haben, dass nichts an den Innenwänden des Tiegelfutters haften bleibe; geschieht dieses, so muss es mit einer Federfahne herabgekehrt werden. Als Decke giebt man etwas weniges von den Flüssen, die man beigemengt hat, zu welchem Zwecke man einen kleinen Theil der abgewogenen Flüsse zurückbehält; dies hat den Zweck, zu vermeiden, dass Roheisentheilchen oben hängen bleiben, indem sie von der darüber befindlichen schmelzenden Schlackendecke abgewaschen werden. Auf diese Flussdecke giebt man Kohlenpulver, und setzt einen Pfropf darauf, der aus Holzkohle geschnitten ist und in welchen man, um Irrungen zu vermeiden, die Probenummern eingeritzt hat. Hierauf lutirt man den Thondeckel an, setzt den Tiegel auf den Untersatz, befestigt ihn daran mit feuerfestem Thon, und stellt die so vorbereitete Probe in den Windofen (oder Gebläseofen); nach dem Eintragen der Tiegel wird Feuer gegeben.

Das Anfeuern geschieht zweckmässig von oben, indem man zuerst den Ofenschacht mit todten Kohlen füllt, und lebendige Kohle oben aufgibt; man sorge für nicht zu kleine Kohlen, damit sich dieselben nicht zu dicht legen, und die vollständige Verbrennung (Kohlensäurebildung) nicht beeinträchtigt werde. Man schliesst sodann den Ofen und lässt das Feuer sich nach unten verbreiten; erst dann wird das Gebläse schwach angelassen oder bei Windöfen das Register etwas geöffnet. Man steigert nun die Temperatur von 10 zu 10 Minuten entweder durch stärkeres Ziehen des Blasebalgs, oder durch allmälig weiteres Oeffnen des Zugregisters etwa eine halbe Stunde hindurch, und erhitzt schliesslich durch 15 bis 20 Minuten bis zur völligen Weissgluth; während des Schmelzens werden Kohlen nach Bedarf nachgetragen. Nach beendetem Schmelzen, welches vom Einsetzen an gerechnet 1 bis $1^1/_4$ Stunden dauert, und nachdem die Kohlen niedergegangen sind, ist es am zweckmässigsten, die Tiegel mit einer hierzu eigens geformten Zange (Fig. 11) herauszuheben, etwas aufzustossen, um die reducirten Eisentheilchen durch die Schlacke hindurchsinken zu machen und zu einem Regulus zu vereinigen, und dann erkalten zu lassen. Wo dies zu thun nicht möglich ist, muss man die Tiegel im Ofen erkalten lassen, was aber den Nachtheil hat, dass man stets mehrere kleine Eisenkügelchen in der Schlacke vertheilt findet, und die Tiegel am Roste oder Boden des Ofens anhaften, so dass sich derselbe

weniger gut reinigen lässt. Die erkalteten Tiegel werden aufgeschlagen, umgestürzt, der geschmolzene Regulus herausgenommen und in einem eisernen Mörser von der Schlacke getrennt; sind mehrere Eisenkügelchen vorhanden, so wird die Schlacke zerschlagen, die einzelnen grösseren Eisenkügelchen mit einer Pincette herausgesucht, sodann die Schlacke gepulvert und die kleinen Eisenflitter mit einem Magnet ausgezogen. Das erhaltene Eisen wird gewogen, und sollen Probe und Gegenprobe unter einander nicht über ein Procent differiren. Erze, welche viel Hydratwasser, Kohlensäure oder Eisenoxydul enthalten, werden abgeröstet, und auch eine Probe mit dem gerösteten Erze gemacht, um daraus Schlüsse wegen einer vielleicht nöthigen Abröstung des Erzes im Grossen vor dem Aufgeben in den Hohofen zu ziehen.

Theorie der trockenen Eisenprobe. Bei dem Feuergeben hat man darauf zu achten, dass man die Temperatur nicht zu bald so sehr erhöhe, dass die Zuschläge früher schmelzen, ehe das oxydirte Eisen Zeit gehabt hat, sich zu reduciren, um sowohl einen Verlust durch Verschlackung, als auch einer entkohlenden Wirkung des verschlackten Eisens auf bereits gekohltes Eisen zu begegnen. Die Reduction des Metalles aus dem Oxyd geschieht durch den Kohlenstoff des Tiegelfutters, indem das Eisenoxyd sich zuerst zunächst den Tiegelwänden mit dem Kohlenstoff in niedrigere Oxydate, später in Metall, Kohlenoxydgas und Kohlensäure umsetzt, welche letztere sich in Berührung mit dem festen glühenden Kohlenfutter ebenfalls zu Kohlenoxydgas reducirt und die Beschickung durchdringt, wodurch auch im Inneren die Reduction des Erzes bewirkt wird. Die Kohlung des Eisens geschieht theils durch das entstandene Kohlenoxydgas und die Cyanverbindungen nach erfolgter Reduction, theils erst nach beendigtem Schmelzen durch directe Berührung des flüssigen Eisens mit dem festen Kohlenstoff der Tiegelwände; die Reduction des Eisens beginnt bei einer Temperatur von 650 bis 700° C., die Kohlung bei etwa 1000° C., und bei 1600° C. schmilzt das gekohlte Eisen.

Bei leichtflüssiger Beschickung, bei einem Gehalte der Erze an Mangan, Schwefel, Phosphor und Arsen erhält man ein weisses Roheisen, bei strengflüssiger kalkreicher Beschickung und anhaltender hoher Temperatur erhält man ein graues Roheisen, oft mit Graphitausscheidung auf dem König. Solches Roheisen ist siliciumhaltig und enthält um so mehr davon, je höher die angewendete Schmelztemperatur war. Die Probe ist gerathen, wenn Probe und Gegenprobe stimmen, der Bruch des Königs grau oder halbirt und feinkörnig ist, wenn der König rund, nicht eckig, die Schlacke licht und nicht grün gefärbt ist, wenn sie glasig, steinig oder emailartig und gut geflossen, nicht bloss gefrittet ist, und endlich keine oder nur wenig kleinere Eisenkügelchen eingeschlossen enthält. Grün gefärbte Schlacken enthalten Eisen verschlackt, gelbgrüne oder braune Schlacken Eisen und Mangan, schwarze Schlacken enthalten Schwefel oder Titan, graue Schlacken enthalten Thonerde oder Kohlenstoff.

Mene[1]) hat Studien über die Färbung von Eisenschlacken (vom Hohofen) gemacht, und sucht die Färbung derselben in dem Verhältniss, in welchem sich Eisenoxydul neben Eisenoxyd in den Schlacken finden; er gelangte zu folgenden Resultaten:

Schwarze Schlacken (Hammerschlag) . .	$6\,FeO + Fe_2O_3$,
Blaue Schlacken	$3\,FeO + 2\,Fe_2O_3$,
Grüne Schlacken (magnetisches Oxyd) . .	$FeO + Fe_2O_3$,
Gelbe Schlacken	$2\,FeO + 3\,Fe_2O_3$,
Orangefarbene Schlacken	$FeO + 3\,Fe_2O_3$,
Purpurrothe Schlacken	Fe_2O_3.

Nicht vollständig geflossene, bloss gefrittete Schlacken waren entweder zu strengflüssig, oder es war die angewandte Temperatur zu niedrig. Man stellt am besten mehrere Proben mit verschiedenen Flüssen und verschiedenen Mengen davon her, um zu ermitteln, bei welchem Mengenverhältniss derselben das in jeder Hinsicht beste Ausbringen erfolgt; hat man aber durch eine analytische Untersuchung die Gangart des Erzes und die Menge ihrer Bestandtheile ermitteln können, dann lässt sich leicht der geeignete Zuschlag wählen und seine Menge berechnen.

Möller- und Controleproben werden mit grösseren Mengen $^1/_4$ bis $^1/_2$ kg des beschickten Erzes in grösseren mit einem Kohlenfutter versehenen Graphittiegeln vorgenommen.

Englische Eisenprobe. Bei dieser werden Thon- oder Graphittiegel ohne Kohlenfutter angewendet und grössere Quantitäten des Erzes, bis 70 g zur Probe genommen, welche mit den entsprechenden Flussmitteln und 20 bis 25 Proc. Kohlen- oder Anthracitpulver gemengt, in den Tiegel gefüllt und im Windofen eine Stunde lang bis zur Weissgluth erhitzt werden. Die Massen müssen vollständig geschmolzen und die Schlacke muss licht und glasig sein.

Eisenproben auf nassem Wege.

Die Eisenproben auf nassem Wege sind Oxydations- oder Reductionsanalysen, das heisst, der zu suchende Eisengehalt eines Erzes in der Lösung desselben wird dadurch bestimmt, dass man mittelst auf ein bestimmtes Oxyd des Eisens reagirender Körper bloss die eine Oxydationsstufe herstellt, diese dann ebenso in die andere verwandelt, und nach beendigter Prüfung aus dem Verbrauch an Maass oder Gewicht des die Reaction bewirkenden Körpers auf den Eisengehalt der untersuchten Lösung schliesst.

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 183, S. 145.

Volumetrische Proben (Maassanalysen).

Oxydationsanalysen. 1) Die Margueritte'sche Eisenprobe. Diese Probe beruht auf folgendem Princip: Wird zu einer Lösung, in welcher das Eisen als Oxydul neben überschüssiger Säure enthalten ist, übermangansaures Kalium zugesetzt, so wird das Eisen auf Kosten des Sauerstoffgehaltes der Uebermangansäure oxydirt, während diese sich zu Manganoxydul reducirt. Der hierbei vor sich gehende chemische Process wird durch folgendes Schema versinnlicht:

$$2(KMnO_4) + 10(FeSO_4) + 8SO_3 = (5Fe_2[SO_4]_3) + 2(MnSO_4) + K_2SO_4.$$

Ist nun der Titre des Kaliumpermanganats bekannt, d. h. weiss man, wie viel Eisen aus dem Zustande des Oxyduls durch ein bestimmtes Volumen des übermangansauren Kaliums in den Zustand des Oxyds überführt wird, so lässt sich jede beliebige Eisenmenge in einer Lösung bestimmen. Es ist jedoch nothwendig, dass:

1) man auf jene Menge Chamäleon Rücksicht nimmt, welche bloss zur Färbung eines bestimmten Volumens reinen Wassers nöthig ist;

2) dass die zu titrirende Lösung kalt sei;

3) dass die Lösung, in welcher der Eisengehalt bestimmt werden soll, so viel freie Säure enthält, dass das bei der Probe sich bildende Eisenoxyd, Manganoxydul und Kali in Lösung erhalten wird; bei einer ungenügenden Menge von freier Säure scheidet sich Manganoxyd in Flocken ab und trübt die Flüssigkeit;

4) dass die vorhandene freie Säure Schwefelsäure sei und zwar aus zwei Gründen:

a) das Sulfat des Eisenoxydes ist nicht so dunkel gefärbt, wie das Chlorid, und die Endreaction wird deutlicher erkennbar.

b) Löwenthal und Lenssen[1]) haben nachgewiesen, dass bei Gegenwart von Salzsäure in Folge von Chlorentwickelung aus der zu titrirenden Eisenlösung der regelmässige Fortgang der Reaction gestört wird. Es tritt nämlich neben der oben angegebenen Hauptreaction die folgende Nebenreaction ein:

$$10ClH + Mn_2O_7 = 2MnO + 5H_2O + 10Cl.$$

Hieraus geht hervor, dass man durch Titrirung einer salzsauren Eisenlösung mittelst Chamäleon stets zu hohe Angaben erhält, deren Plus dem freigewordenen Chlor entspricht, und selbst über 1 cbcm Chamäleonlösung betragen kann. Die Menge des entwickelten Chlors hängt von der Menge der freien Salzsäure ab, und nach beendigtem Titriren tritt ein gewisses Gleichgewichtsverhältniss zwischen den Körpern Chlor,

[1]) Ztschft. f. anal. Chem., Bd. 1, S. 329.

Salzsäure und Eisenoxydul ein, derart, dass jede neue Eisenoxydulmenge Chlor binden und jede neue Chlormenge von Eisenoxydul gebunden, jede neue Salzsäuremenge aber das Eisenoxydul gegen ferner entstehendes Chlor schützen würde. Titrirt man daher eine salzsaure Eisenlösung, so hat sich nach Beendigung des Versuches eine den zwischen den beiden Körpern Salzsäure und Eisenoxydul obwaltenden Verhältnissen entsprechende Menge Chlor entwickelt und der Verbrauch an Chamäleon ist grösser, als dem Eisenoxydulgehalt der Lösung entspricht; titrirt man nun in derselben Flüssigkeit eine neue Menge Eisenoxydul, so erhält man jetzt richtigere Resultate, weil bei dieser zweiten Titrirung die Menge des freien Chlors annähernd die gleiche sein wird, und das jetzt verbrauchte Quantum an Kaliumpermanganat wird das richtigere Maass für das vorhandene Eisenoxydul geben, d. h. man wird das zweite Mal weniger Chamäleonlösung für die gleiche Menge Probelösung nöthig haben.

Bei Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel sind aber diese Schwankungen zwischen den einzelnen auf einander folgenden Titrirungen kleiner und zeigen sich nur dann, wenn zu viel Schwefelsäure vorhanden ist. Die Methode der Eisenbestimmung nach Margueritte ist deshalb nur dann zuverlässig, wenn das Eisen als Sulfat gelöst, und nur wenig freie Schwefelsäure gegenwärtig ist.

Fresenius[1]) bestätigt die von Löwenthal-Lenssen gemachten Beobachtungen, nur findet derselbe die Schwankungen geringer. Um ganz genaue Resultate zu erhalten, muss man also eine schwefelsaure Lösung titriren; ist man jedoch genöthigt, mit einer salzsauren Lösung zu arbeiten, so empfiehlt derselbe eine der beiden folgenden Methoden:

a) Man verdünnt die Probelösung auf $^1/_4$ Liter, bringt hiervon mittelst einer Pipette 50 cbcm in eine grössere Menge (etwa $^1/_4$ Liter — 300 cbcm) mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, und titrirt; sodann setzt man neue 50 cbcm zu der bereits titrirten Lösung hinzu, titrirt wieder und wiederholt dasselbe noch ein drittes bis viertes Mal. Bei jedem folgenden Titriren wird der Verbrauch an Chamäleon geringer, bei dem dritten oder vierten Male stimmen die erhaltenen Ablesungen an der Bürette schon überein, und man notirt diese als die richtigen. Oder:

b) Man hat eine Eisenvitriollösung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser fertig titrirt, und so jenen Gleichgewichtszustand bereits hergestellt, bei welchem die Röthung eintritt; in diese bringt man nun die das Eisen als Chlorür enthaltende Flüssigkeit und titrirt. Nach einer dieser beiden Methoden erhält man auch in salzsaurer Lösung brauchbare Resultate.

Vorarbeiten bei Ausführung der Probe. Darstellung des mineralischen Chamäleons. Das übermangansaure Kalium ist in allen Chemikalienhandlungen krystallisirt zu erhalten; will man sich dasselbe aber selbst darstellen, so verfährt man nach Gregory auf folgende

[1]) Ztschft. f. anal. Chem., Bd. 1, S. 361.

Weise [1]):. Man mengt 8 Gewichtstheile sehr fein gepulverten, möglichst reinen Pyrolusit (MnO_2) mit 7 Thln. chlorsaurem Kali, fügt zu dem Gemenge in einem flachen gusseisernen Topfe die ganz concentrirte Lösung von 10 Gewthln. Kalihydrat hinzu, verdampft unter Umrühren zur Trockne, bringt den Rückstand, ehe er feucht geworden, in einen eisernen oder hessischen Tiegel und erhitzt unter häufigem Umrühren mit einem eisernen Stab oder Spatel bei dunkler Rothgluth, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und die ganze Masse schwach glüht. Man hebt jetzt den Tiegel aus dem Feuer, schüttet die Masse in eine eiserne Schale und stösst sie zu gröblichem Pulver; in einer Porcellanschale werden indessen 400 Thle. Wasser zum Kochen erhitzt und das gröbliche Pulver portionenweise unter Ersatz des verdampfenden Wassers eingetragen, das Kochen hierauf aber so lange fortgesetzt, bis die grüne Farbe des mangansauren Kaliums (K_2MnO_4) unter Abscheidung von braunem Mangandioxydhydrat in die tief violette des übermangansauren Kaliums $2(KMnO_4)$ übergegangen ist. Tritt dieser Uebergang wegen zu grossen Kaliüberschusses trotz der hinlänglichen Verdünnung nicht rasch genug ein, so stumpft man einen Theil des überschüssigen Kali mit Salpetersäure vorsichtig ab, wodurch die Ueberführung sogleich gelingt. Man lässt nun absetzen, decantirt, wäscht den Rückstand mit destillirtem Wasser aus, decantirt nochmals und vereinigt das Waschwasser mit der zuerst erhaltenen Lösung; man lässt nun nochmals absetzen und giesst die Lösung in Flaschen ab, die man wohl verwahrt, oder man dampft die klar abgegossene Lösung noch etwas ab, lässt krystallisiren, und hebt die violetten Krystalle zum Gebrauche auf. Chamäleonlösung wird in einer Spritzflasche zum Gebrauche in Vorrath gehalten, und dieselbe nicht früher geöffnet, bis sie leer ist.

Die von Städeler [2]) angegebene Methode der Darstellung des übermangansauren Kaliums gewährt ein grösseres Ausbringen. Man zieht den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug von Kaliummanganat ab, vereinigt alle Ausziehwässer und leitet Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit stark roth geworden ist; man dampft dann ein, lässt krystallisiren und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren.

Die Krystalle sollen in einem Gefäss mit undurchsichtigen Wänden aufbewahrt werden.

Bestimmung des Titres der Chamäleonlösung. Bevor man das so dargestellte übermangansaure Kalium zu den Proben verwendet, muss dasselbe vorher auf seinen Wirkungswerth — Titre — geprüft werden, d. h. man muss ermitteln, wie viel — welches Volumen — desselben nöthig ist, um eine bestimmte, als Oxydul in Lösung enthaltene Menge Eisen in die Form des Oxydes überzuführen. Diese Titrebestim-

[1]) Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse, 6. Aufl., 1871, S. 132.
[2]) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 103, S. 107.

mung muss aber so oft wiederholt werden, als man neue Untersuchungen vornimmt, weil das übermangansaure Kalium sich trotz der sorgfältigsten Aufbewahrung ändert. Zweckmässig ist es, auf die Flasche, welche die Chamäleonlösung enthält, einen breiten Streifen Schreibpapier zu kleben, und den jedes Mal gefundenen Titre nebst Angabe des Datums der Titrebestimmung zu notiren. In wenig Tagen ändert sich der Titre nur sehr unbedeutend; die Zersetzung geht anfangs rascher vor sich, dann langsamer, während gleichzeitig der Wirkungswerth der Chamäleonlösung mit der Zeit zunimmt. Es ist jedoch nicht gut, stark concentrirte Lösungen anzuwenden; am besten arbeitet man mit einem Chamäleon, von welchem 25 bis 30 cbcm 0,15 g metallischen Eisens entsprechen, zu welchem Behufe man 1 Gewthl. Kaliumpermanganatkrystalle in etwa 150 Thln. Wassers auflöst.

Der Titre des Chamäleons kann in mehrfacher Weise ermittelt werden; hier folgen zwei Methoden dieser Bestimmung.

Titrebestimmung auf Ammoniumferrosulfat. Dasselbe wurde für diesen Zweck von F. Mohr empfohlen, und wird auch häufig das Mohr'sche Salz genannt; es unterliegt weder einer Oxydation noch einer Verwitterung, und seine Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt: $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$. Dieses Salz enthält genau ein Siebentel seines Gewichtes metallisches Eisen.

Behufs der Titrebestimmung auf dasselbe wägt man 1 g des gepulverten und getrockneten Salzes genau ab ($^1/_7$ g = 0,14285 g metallischen Eisens), bringt dasselbe in einen etwa 1 Liter haltenden Kolben mit weiterem Halse und löst in destillirtem Wasser, dem man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, auf; die Menge der Lösung betrage etwa $^1/_4$ Liter. Das Salz löst sich leicht und vollständig in der Kälte auf; man füllt indessen die Gay-Lussac'sche Bürette mit dem zu prüfenden Chamäleon, liest den Stand derselben ab, notirt ihn, und setzt nach erfolgter Lösung des Mohr'schen Salzes behutsam aus der Bürette die Chamäleonlösung hinzu. Hierbei hält man die Bürette mit der rechten Hand und hat in der linken Hand den Kolben am Halse gefasst. Die Bürette wird so gehalten und geneigt, dass die Spitze des Ausflussrohres etwas über die Mitte des Halses zu liegen kommt. Nach je einigen Tropfen zugesetzten Reactivs wird die Bürette zurückgehoben und der Kolben mit der linken Hand vorsichtig, dass nichts herausspritze, herumgeschwenkt (weshalb man nicht schütteln darf), was nach kurzer Uebung leicht erlernt wird. Anfangs verschwinden die rothen Tropfen sehr rasch, später aber immer langsamer, so dass man mit dem weiteren Zusetzen der Chamäleonlösung sehr vorsichtig sein und zuletzt nur zu je einem Tropfen zugeben darf, wobei man nach jedem erfolgten Zusatz den Kolben leicht schwenkt. Die Flüssigkeit wird hierbei in Folge der höheren Oxydation des Eisens deutlich gelb, durch den letzten Tropfen zugesetzten Chamäleons aber nimmt dieselbe eine blassrothe Farbe an, welche nicht zu überschreiten es nur einiger

Digestion leichter abtropfen, lässt man im Halse des Kolbens sitzen, welcher dadurch lose verschlossen wird. Man digerirt nun im Sandbade oder über einer Lampe so lange, bis das Erz vollständig zersetzt ist, oder der Rückstand, das ist das Unlösliche, wenn es nicht weiss geworden, seine Farbe nicht mehr ändert; eine Stunde Zeit reicht für diese Arbeit gewöhnlich hin. Wenn man Kohleneisenstein zu prüfen hat, so muss die Erzlösung vom unlöslichen Rückstand abfiltrirt und dieser gut ausgewaschen werden. Da man nun das Eisen als Oxydul in Lösung haben muss, so wird das in Lösung gegangene, und im Erz als solches enthalten gewesene Eisenoxyd durch Zusatz metallischen granulirten Zinks reducirt. Das angewendete Zink soll eisenfrei sein; hat man ein solches nicht, so muss der Eisengehalt desselben ebenfalls durch die Margueritte'sche Probe ermittelt und die Menge des zugesetzten Zinks bekannt sein, um zu erfahren, wie viel fremdes, nicht aus dem Erze stammendes Eisen man selbst in die Probelösung gebracht habe, um diese Menge sodann in Abzug bringen zu können. Man erhitzt nun die Erzlösung zum Kochen und setzt die gewogene Zinkmenge nicht auf einmal zu, sondern nach und nach, damit bei der anfangs etwas heftiger auftretenden Reaction (Wasserstoffentwickelung) nichts aus dem Kolben herausgeschleudert werde. Mit zunehmender Zersetzung wird die anfangs gelbrothe oder gelbe Probeflüssigkeit immer blässer und zuletzt farblos, welches Farbloswerden die erfolgte Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul anzeigt. Man überzeugt sich von der vollendeten Reduction, indem man einen Glasstab an der Spitze mit der Erzlösung benetzt und mit einem Tropfen Rhodankalium zusammenbringt; es darf hierbei keine rothe Färbung wahrgenommen werden.

Das zugesetzte Zink muss vollständig gelöst werden; sollte dies bei eingetretener völliger Reduction noch nicht der Fall sein, so muss man so lange digeriren, bis sich alles gelöst hat; ein noch so vorsichtiges Abgiessen der Lösung von dem im Kolben ungelöst verbliebenen Zink ist weniger zu empfehlen, weil leicht kleine Zinkstückchen mitgehen und das Titriren beeinträchtigen, aber auch, weil man bei dem Trocknen und Rückwägen dieser Stückchen nicht mehr das richtige Gewicht derselben erhält, da sie an der Oberfläche oxydirt sind. Etwa nicht verbrauchtes Zink wird zurückgewogen und dessen Gewicht von der ursprünglich gewogenen Menge in Abzug gebracht. Die Salzsäure durch Schwefelsäure zu deplaciren, erfordert längere Zeit und Vorsicht, und es ist am bequemsten, mit Rücksicht auf die angegebenen Fehlerquellen in der salzsauren Lösung zu titriren.

Man hat sich während der Digestion die Bürette aufgefüllt und den Stand des Chamäleons darin notirt; nach beendigter Lösung und Reduction verdünnt man die Probeflüssigkeit etwas, indem man durch den im Halse des Kolbens sitzenden Trichter Wasser eingiesst und denselben so abspült, hierauf wird die verdünnte Lösung in einen Einviertelliterkolben überfüllt, der Kolben, worin man die Lösung vorgenommen

hat, zweimal mit Wasser nachgewaschen, die Waschwasser zu der Probelösung gebracht, und der Viertelliterkolben dann vorsichtig bis an die Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt, was zweckmässig dadurch geschieht, dass man aus der Spritzflasche Wasser an den Hals des Kolbens spritzt, so dass dieses an der Innenwand herabläuft, ohne Schaum zu bilden. Zuletzt setzt man das Wasser nur tropfenweise zu, indem man die Tropfen mit einem stärkeren Glasstabe nimmt, und an der Wand des Kolbenhalses herabgleiten lässt. Die Flüssigkeit wird jetzt, um sie gut durchzumischen, aus dem Kolben in ein Becherglas überfüllt, der Kolben aber nicht nachgewaschen, und die Lösung in dem Becherglase mit einem Glasstabe wohl umgerührt; man hebt dann aus dem Becherglase 50 cbcm mit der Pipette aus und lässt dieselben in einen grösseren Kolben auslaufen, in welchen man etwas Wasser und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure vorgelegt hat. Die Gegenwart der Schwefelsäure lässt die rothe Farbe der Endreaction deutlich erkennen, während die salzsaure Lösung für sich allein nur bierroth gefärbt wird; einige Tropfen der Schwefelsäure genügen, um das Eisensulfat herzustellen. Man titrirt jetzt fertig, notirt den Stand der Bürette und erfährt so die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon; man pipettirt wieder 50 cbcm der Erzlösung ab, bringt sie zu der bereits titrirten Lösung in den Kolben, titrirt wieder, und wiederholt diese Operation noch ein drittes und viertes Mal. Bei jeder folgenden Titrirung hat man stets kleinere Mengen Chamäleon verbraucht, und bei dem dritten und vierten Titriren werden bei richtiger Arbeit die Verbrauchsquanta an Chamäleon gewöhnlich schon gleich sein; bei ärmeren Erzen, also geringerem Eisengehalte der Probelösung, stimmt häufig schon der zweite Versuch mit dem dritten überein.

Die letzten zwei übereinstimmenden Resultate werden nun als richtig in Rechnung gestellt, und der Eisengehalt des Erzes folgends berechnet:

Es sei der Titre des Chamäleons : 28,5 cbcm = 0,14285 g Fe; 1 g des zur Reduction verwendeten Zinkes enthalte 0,00155 g Fe, und man hätte zur Reduction 4,5 g Zink mit einem Eisengehalt von $0{,}00155 \times 4{,}5 = 0{,}00697$ g Eisen verbraucht.

Man habe endlich $^1/_2$ g Probesubstanz eingewogen und bei den vier auf einander folgenden Titrirungen 9,0, 8,7, 8,5, und 8,5 cbcm Chamäleon verbraucht.

In 50 cbcm Erzlösung sind enthalten:

$$28{,}5 : 0{,}14285 = 8{,}5 : x$$
$$x = 0{,}0426 \text{ g Eisen},$$

demnach in $^1/_4$ Liter = 250 cbcm : $5 \times 0{,}0426 = 0{,}21300$ g Eisen.

Hiervon kommt in Abzug der Eisengehalt des

Zinks . . . . . 0,00697 „ „

verbleibt Eisengehalt in $^1/_2$ g Erz . . . . . 0,20603 g Eisen

oder in Procenten

$$0{,}20603 \times 200 = 42{,}20 \text{ Procent.}$$

Wie vorher erwähnt wurde, ist ein Deplaciren der Salzsäure durch Schwefelsäure nach erfolgter Aufschliessung der Probesubstanz zeitraubend, und muss diese Operation im Wasserbade vorgenommen werden, das Titriren mit Chamäleon in salzsaurer Lösung aber ist nur in der oben angegebenen Art richtig, demnach auch zeitraubend, und wenn nicht so verfahren wird, erreichen die Fehler in den Bestimmungen bis 2 Proc.

Sehr viele Erze aber, welche durch Salzsäure vollkommen aufgeschlossen werden, lassen sich durch Digestion mit Schwefelsäure nicht so vollständig in Lösung bringen, und um das Titriren in schwefelsaurer Lösung vornehmen zu können, ist an einigen Orten eine, allerdings auch Zeit beanspruchende Modification dieser Eisenbestimmung üblich, welche darin besteht, dass man das Eisenoxyd in dem Erze vorher zu metallischem Eisen reducirt, dieses dann bei Ausschluss der atmosphärischen Luft in Schwefelsäure löst, und die Lösung mit Chamäleon titrirt. Zu diesem Zwecke wägt man mehrere, drei bis vier Proben von 0,2 bis höchstens 0,3 g in Platin- oder Porcellanschiffchen ab, bringt dieselben in ein Porcellanrohr und leitet bei Rothgluth mindestens 3 Stunden lang trockenes Wasserstoffgas hindurch; man lässt in diesem Gasstrom erkalten, entleert den Inhalt jedes Schiffchens in je einen Kolben, worin sich heisse, verdünnte Schwefelsäure befindet, und schliesst in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder unter Zuleitung von Wasserstoffgas auf, lässt hierauf erkalten und titrirt.

Das aus manchen Eisensteinen, namentlich Rasen- und Braunerzen reducirte Eisen löst sich nur schwierig, manchmal gar nicht in verdünnter Schwefelsäure; wenn man jedoch vor der Reduction über das erhitzte Probirgut Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft leitet, so erfolgt die Auflösung des sodann reducirten Eisens sehr leicht [1]).

Nach T. M. Brown [2]) eignet sich metallisches Zink in Form von Pulver vorzüglich zur Reduction des Eisens auch auf trockenem Wege. Man erhält dasselbe, indem man das Zink bis 210° C. erhitzt, bei welcher Temperatur es sehr spröde wird, dasselbe dann in einem Mörser zu Pulver stösst, siebt und zuletzt durch feine Leinwand beutelt.

Um das Eisen aus seinem Oxyde auf trockenem Wege zu reduciren, mengt man 0,3 g gepulvertes Erz mit dem 10-fachen Gewicht möglichst feinen Zinkpulvers, bringt das Gemenge in einen Porcellantiegel und bedeckt mit dem gleichen Gewicht Zinkpulver. Der Tiegel wird unbedeckt 10 Minuten lang einer dunklen Rothgluth ausgesetzt, dann abgekühlt, sammt Inhalt in einen Kolben gebracht, mit heisser verdünnter Schwefelsäure übergossen und rasch erhitzt. Das Zink und das reducirte Eisen lösen sich in wenigen Minuten auf, worauf man den Kolben gut verkorkt abkühlen lässt und dann das Eisen direct mit Chamäleon titrirt.

---

[1]) Iron, 1876, S. 683. Berggeist 1877, Nr. 94.
[2]) Ebenda., 1878, S. 361.

Um einer dunklen Farbe der Flüssigkeit, eine Folge der Zersetzung und Einwirkung der Kohlensäure aus den Verbrennungsgasen auf die Lösung, zu begegnen, gibt man obenauf eine starke Lage von Zinkpulver oder gepulvertem Borax, welcher letztere schmilzt und eine Decke bildet, die das darunter befindliche Gemenge vor der Einwirkung der Verbrennungsgase schützt.

Erze, welche organische Substanzen enthalten, müssen vor der Behandlung mit Zinkpulver, wie für die Margueritte'sche Probe überhaupt, geröstet werden. Solches stark geröstetes Eisenoxyd soll sich mit Zinkpulver in der oben angegebenen Art leicht zersetzen lassen, dagegen ist es sehr schwer löslich in Säuren; nach Classen[1]) kann man dasselbe leicht in Lösung bringen, wenn man es in einem Achatmörser fein verreibt und längere Zeit hindurch mit verdünnter Kalilauge kocht, bis das schwere pulverförmige Oxyd in flockiges Hydroxyd übergeht. Nach Abgiessen der Kalilauge erwärmt man mit concentrirter Salzsäure, worauf das Eisenoxyd sich rasch und vollständig löst. Nach von mir angestellten Versuchen ist aber diese Reduction des Eisenoxydes mit Zink auf trockenem Wege immer unvollständig, daher für genaue Bestimmungen nicht anwendbar.

Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd. Es ist immer ungenügend, den Gesammteisengehalt des Erzes allein bestimmt zu haben, es reicht dies höchstens hin, den Werth des Erzes zu ermitteln, und selbst dieses nur approximativ, wenn nicht die anderen Bestandtheile desselben der Art und Menge nach bekannt sind; für einmal gegebene Verhältnisse haben kalkige, thonige und quarzige Erze verschiedenen Werth. Die Probe nach Margueritte bietet nun auch Gelegenheit, die beiden Oxydationsstufen des Eisens in dem Erze zu bestimmen.

Zur Lösung dieser Aufgabe verfährt man folgends: Man wägt eine zweite Probe von $^1/_2$ g des fein geriebenen Erzpulvers ab, bringt diese in einen Kolben, gibt einige Körnchen Natriumbicarbonat hinzu und stellt den in Fig. 110 angegebenen Apparat zusammen. Man setzt dann Salzsäure zu und schliesst schnell den Kolben; die aus der Soda sich entwickelnde Kohlensäure vertreibt die atmosphärische Luft aus dem Kolben, so dass während der Lösung, das im Erz als Oxydul enthaltene Eisen vor Oxydation geschützt ist, indem die Kohlensäure wieder von den salzsauren Dämpfen vertrieben wird, und die vollständige Lösung eigentlich in dieser Atmosphäre vor sich geht. Man löst auf, wie bei der Titrebestimmung auf Eisen beschrieben wurde, lässt den Kolben sich mit Wasser etwas füllen und titrirt im Uebigen wie bei der Bestimmung des Gesammteisengehaltes angegeben ist; man hat jedoch diesmal nicht mit Zink reducirt, das Kaliumpermanganat wirkt nur auf das vorhandene Eisenoxydul, und man kann demnach jetzt auch nur jenen Eisengehalt bestimmen, welcher als Oxydul in dem Erze enthalten war und auch als solches in Lösung gegangen ist.

[1]) Ztschft. f. anal. Chem., Bd. 17, S. 182.

Es sei z. B. bei der Prüfung derselben Probesubstanz, wie früher, bei der Probe auf Eisenoxydul unter sonst gleichen Umständen auf 50 cbcm Erzlösung nach einander verbraucht worden 3,2, 2,9, 2,7 und 2,7 cbcm Chamäleonlösung.

In 50 cbcm Erzlösung sind demnach enthalten:

$$28{,}5 : 0{,}14285 = 2{,}7 : x,$$

woraus

$$x = 0{,}01353 \text{ g Eisen,}$$

demnach in $^1/_4$ Liter = 250 cbcm Erzlösung : 5 × 0,01353 = 0,06765 g Eisen als Oxydul.

Der Gesammteisengehalt wurde gefunden	0,20603
Eisen als Oxydul ergab sich	0,06765,

demnach ist Eisen in Form von Oxyd vorhanden in $^1/_2$ g Probesubstanz . . . . . 0,13838 g.

In Procenten ist nun:

$$0{,}06765 \times 200 = 13{,}530 \text{ Eisen als Oxydul,}$$

und

$$0{,}13838 \times 200 = 27{,}676 \text{ „ „ Oxyd}$$

in der Probesubstanz enthalten. Sucht man die Mengen dieser Oxyde, so findet man aus:

$$56 : 72 = 13{,}530 : x$$
$$x = 17{,}395 \text{ Proc. Eisenoxydul}$$

und aus

$$112 : 160 = 27{,}676 : y$$
$$y = 39{,}537 \text{ Proc. Eisenoxyd,}$$

welche beide in dem untersuchten Erze als solche in der gefundenen Menge enthalten sind.

Verfährt man bei der Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt ohne Berücksichtigung der von Lenssen-Löwenthal entdeckten Fehlerquellen, so kann der Fehler in der Eisenbestimmung über 1, bei reicheren Erzen selbst bis und über 2 Proc. betragen. Die bei den einzelnen Titrirungen sich ergebenden Differenzen sind zunächst von dem Wirkungswerth des Chamäleons abhängig, und variiren im Durchschnitt zwischen 0,2 bis 0,4 Cubikcentimeter.

Die Margueritte'sche Eisenprobe hat seit Bekanntwerden ihrer Fehlerquellen an Vertrauen verloren, und man zieht solche Eisenbestimmungsmethoden, in welchen das Eisen als Oxyd vorausgesetzt wird, vor; allein für Zwecke der Hütten- und Bergtechnik gibt das hier angegebene, von Fresenius vorgeschlagene Verfahren der Eisenbestimmung mit Chamäleon sehr übereinstimmende und genaue Resultate, und kann die so modificirte Margueritte'sche Eisenprobe für die Praxis nur empfohlen werden.

Hat man viele volumetrische Proben auf einmal zu machen, so empfiehlt sich die von Stévart[1]) angegebene Methode zur Vornahme und Berechnung derselben. Man verfährt hierbei folgends:

Je 0,5 g der zu prüfenden Substanzen, auch jener für die Titrebestimmung werden nach einander abgewogen, in Lösung gebracht, und sämmtliche Proben bis zum Erscheinen der Endreaction titrirt.

Bedeuten P die eingewogenen Gewichtsmengen der untersuchten Substanzen, n, n', n'' u. s. w. die verbrauchten Cubikcentimeter Reactivs bei Titrirung derselben, a das Verbrauchsquantum Reactivlösung in Cubikcentimetern für P Gewicht des Körpers, auf welchen der Titre bestimmt wird (hier z. B. Mohr'sches Salz), und seien x, y, z u. s. f. die zu suchenden Procentgehalte an Metall (entsprechend $\frac{P}{7}$ Eisengehalt, wenn auf Mohr'sches Salz die Titrebestimmung geschieht), so bestehen folgende Proportionen:

$$a : \frac{P}{7} = n : \frac{P.x}{100} = n' : \frac{P.y}{100} = n'' : \frac{P.z}{100} \text{ u. s. f.,}$$

woraus

$$x = \frac{100.n}{7.a},$$

$$y = \frac{100.n'}{7.a},$$

$$z = \frac{100.n''}{7.a} \text{ u. s. f.}$$

Man hätte z. B. drei verschiedene Erze α, β und γ untersucht, von jedem $^1/_2$ g zur Probe genommen, ebenso viel des Mohr'schen Salzes, und bis zum Eintreten der bleibenden Rothfärbung beziehentlich an Chamäleon 30, 40 und 50 cbcm, für das Mohr'sche Salz aber 15 cbcm gebraucht, so hätte man nach Obigem:

$$\text{für das Erz } \alpha \ldots 15 : \frac{P}{7} = 30 : \frac{P.x}{100}$$

$$\text{„ „ „ } \beta \ldots 15 : \frac{P}{7} = 40 : \frac{P.y}{100}$$

$$\text{„ „ „ } \gamma \ldots 15 : \frac{P}{7} = 50 : \frac{P.z}{100}$$

woraus sich ergiebt:

$$x = \frac{100.30}{7.15} = 28{,}5 \text{ Proc. Eisen in dem Erz } \alpha,$$

$$y = \frac{100.40}{7.15} = 38{,}0 \text{ „ „ „ „ „ } \beta,$$

$$z = \frac{100.50}{7.15} = 47{,}6 \text{ „ „ „ „ „ } \gamma.$$

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1864, Nr. 43.

Diese Methode der Berechnung ist für alle volumetrischen Proben anwendbar; ich habe dieselbe hier angeführt, weil sie mit Rücksicht auf die modificirte Margueritte'sche Probe ebenfalls einer kleinen Modification, und derselben überall da bedarf, wo nur ein aliquoter Theil der Probelösung zu den Titrirungen genommen wird.

Bei der Titrirung auf irgend einen zur Feststellung des Titres dienenden Körper erhält man nämlich für a sogleich den wahren Werth, da hier ein mehrmaliges Titriren mit je einer bestimmten Menge Probelösung nicht nöthig ist, aber die verbrauchten Cubikcentimeter des Reactivs für je 50 cbcm Probelösung, d. i. n, n', n'' etc. erhält man auch nur für diese Flüssigkeitsvolumina, und es sind demnach die erhaltenen Zahlen sogleich mit 5 zu multipliciren, um die wahren Werthe für n, n', n'' etc. zu erhalten, oder aber bei der Procentgleichung die Zahl 5 in den Zähler mit einzusetzen, wobei vorausgesetzt wird, dass man $^1/_4$ Liter Probelösung hat, was in allen Fällen ein passendes Quantum ist. Hätte man also z. B. bei der Margueritte'schen Probe unter sonst gleichen Verhältnissen für die dritten und vierten 50 cbcm 9 und 9 cbcm Chamäleonlösung gebraucht, so hätte man dann die Proportion anzusetzen:

$$a : \frac{P}{7} = 9 \times 5 : \frac{P.z}{100},$$

woraus

$$z = \frac{100.45}{7.a},$$

oder man lässt:

$$a : \frac{P}{7} : 9 : \frac{P.z}{100},$$

und setzt sodann

$$z = \frac{100.9.5}{7.a},$$

und diese Correction ist bei allen folgenden Gleichungen zu berücksichtigen; für $a = 15$, wie früher, findet man $z = 42{,}7$ Proc.

Spatheisensteine und Sphärosiderite können sogleich in Schwefelsäure aufgeschlossen werden, wo dann die Probe in derselben Art, wie eine Eisenoxydulbestimmung vorgenommen wird; Kieseleisensteine und Schlacken müssen vor der Lösung mit Natronkali aufgeschlossen werden. Man wendet aber hiebei besser Flusssäure an, und wurden hiezu die folgenden Methoden angegeben.

Bestimmung des Eisengehaltes und beider Oxydationsstufen des Eisens in Silicaten. Cooke[1]) übergiesst 0,5 bis 1,0 g des feinst gepulverten eisenhaltigen Silicates in einem Platintiegel mit einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure (1,5 specif. Gew.) und nur

[1]) Sillim. americ. Journal II, Bd. 44, p. 347. Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 7, S. 98.

so viel Flusssäure, als sich auf Grund eines Vorversuchs zur Bewirkung der Lösung nöthig zeigt, rührt mit einem Platinspatel durch, setzt den Tiegel auf ein Wasserbad, stellt einen Glastrichter darüber, leitet Kohlensäure über den Tiegel unter den Trichter und erhitzt. Sobald das Wasser im Wasserbade kocht, hört man mit der Zuleitung des kohlensauren Gases auf, da der Raum unter dem Trichter sich indess mit Wasserdampf füllt und damit gefüllt erhalten wird. Wenn die Masse am Boden des Tiegels zusammenbackt, was bei Bildung grösserer Mengen unlöslicher Sulfate nicht selten ist, nimmt man die Lampe fort, leitet wieder Kohlensäure zu, rührt mit einem starken Platindrahte um, spritzt ihn durch den Trichterhals vorsichtig ab, und erhitzt wie vorhin. Nach beendeter Zersetzung lässt man unter Zuleitung eines Kohlensäurestromes erkalten, überfüllt in ein Becherglas, verdünnt auf etwa $^1/_2$ Liter und titrirt mit Chamäleon das Eisenoxydul. Der hiebei zu benutzende Apparat ist in der citirten Quelle abgebildet und beschrieben.

Durch einen zweiten Versuch bestimmt man in gewöhnlicher Weise den Gesammteisengehalt, und erfährt aus der Differenz beider Bestimmungen den Eisenoxydgehalt. Die angewendeten Säuren müssen frei von reducirenden oder oxydirenden Substanzen sein, weshalb die im Handel zu beziehende Flusssäure vor ihrer Anwendung mehrmal rectificirt werden soll.

Wilbur und Whittlesey [1]) verfahren ähnlich bei der Eisenoxydulbestimmung in Silicaten, sie wenden aber nicht Flusssäure direct an, sondern lassen sich dieselbe erst bei der Aufschliessung aus Flussspath, Kryolith und Salzsäure bilden.

Eine abgewogene Menge, 0,5 bis 1,0 g, des fein gepulverten Silicates wird mit dem gleichen Gewichte oder etwas mehr eisenfreiem Flussspath oder Kryolithpulver mit einem Glasstab in einem Platintiegel gut durchgemengt, der Glasstab an einer anderen Menge Flussspathpulver abgerieben, dieses Pulver in den Platintiegel dazugegeben und so viel starke Salzsäure zugesetzt, bis das Pulver durchfeuchtet und der Tiegel etwa bis zu $^2/_3$ mit Flüssigkeit angefüllt ist. Der Tiegel wird dann bedeckt und unter Zuführung eines Stromes Kohlensäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des Eisens erhitzt, worauf man in ein Glas überfüllt und mit Chamäleon titrirt.

Bei Anwendung von Kohlensäure bedeckt man den Tiegel mit einem Stück Bleiblech, in welchem zwei Durchbohrungen sich befinden, wovon die eine zur Aufnahme für das Zuleitungsrohr der Kohlensäure, die andere für den Abzug der Säuredämpfe dient.

Das Eisenoxyd wird ebenfalls aus der Ermittelung des Gesammteisengehaltes durch die Differenz beider Resultate bestimmt.

---

[1]) Chem. News, Bd. 22, p. 2. Fresenius, Zeitsch. f. anal. Chem. Bd. 10, S. 98.

Leeds [1]) hat ein ähnliches Verfahren angegeben, und benutzt eine Retorte von Blei zur Erzeugung der Flusssäure, in welche auch die das zu untersuchende Mineral enthaltende Schale eingesenkt wird. Dieses Verfahren und das vorige haben den Vortheil, dass eine vorherige Darstellung reiner, concentrirter Flusssäure unnöthig ist, es wird nur so viel davon erzeugt, als augenblicklich für den Versuch benöthigt wird, und letztere Methode hat noch den weiteren Vortheil, dass die Mischung von Silicat und Lösungsmittel nicht zuerst an der Luft geschieht und dann in die nicht oxydirende Atmosphäre gebracht wird, sondern es findet vollständige Lösung des Untersuchungsmaterials und Darstellung des Lösungsmittels bei völligem Ausschluss von Luft statt.

G. Boug [2]) empfiehlt Silicate mit der dreifachen Menge Mennige zu schmelzen, was bei Abwesenheit organischer Stoffe im Platintiegel geschehen kann. Die Schmelze wird in Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft, in Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure aufgenommen und die Kieselerde abfiltrirt. Das Bleioxyd wird dann durch Schwefelsäure ausgefällt, und die hiervon verbleibende Lösung enthält alle Bestandtheile des Silicates mit Ausnahme der bereits zuerst abgeschiedenen Kieselerde.

Handelt es sich bloss um die Bestimmung des Gesammteisengehaltes, so schliesst man am besten im Platintiegel mit dem vierfachen Gewicht Fluorammonium auf, erhitzt dann unter Zusatz von Schwefelsäure, bis alles Kochen aufhört, und hierauf im Sandbad bis die Schwefelsäure zu verflüchtigen beginnt, lässt dann abkühlen, setzt Wasser zu, bis alles gelöst ist, bis auf Gyps, reducirt mit Zink, und titrirt mit Chamäleon [3]).

Zur Untersuchung der Probesubstanzen auf nassem Wege überhaupt genügen, unbeschadet der erforderlichen, oft sogar grösseren Genauigkeit, weit geringere Mengen derselben, als man bei Vornahme der Proben auf trockenem Wege einzuwägen genöthigt ist; bei der Anwendung des Titrirverfahrens aber sind noch kleinere Mengen hinreichend, als für den gewichtsanalytischen Weg, und wenn für erstere dennoch eine verhältnissmässig grössere Menge eingewogen wird, so wird in den seltensten Fällen die ganze Probelösung auf einmal titrirt, sondern man nimmt nur einen aliquoten Theil derselben zur Probe, und zwar:

1) Weil man für einen eventuell begangenen Fehler bei dem Titriren die eigentliche Probe sogleich wiederholen kann, wobei man eine abermalige Durchführung der nöthigen Vorarbeiten erspart;

2) weil es immer angenehm und rathsam ist, die Resultate der ersten Probe durch Vornahme einer zweiten zu controliren, wozu nur wenig Zeit nöthig ist, und

---

[1]) Fresenius, Ztschft. f. anal. Chem., Bd. 16, S. 323.
[2]) Bulletin de la société chimique, 1878, Bd. 29, p. 50.
[3]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1872, S. 113.

3) weil der Verbrauch an Lösungsmitteln und Reagentien vermindert wird.

Diese Vortheile haben einen Nachtheil zur unmittelbaren Folge, nämlich den einer complicirteren Procentberechnung, und wer den Tag hindurch viele Proben durchzuführen hat und die Resultate berechnen muss, der weiss aus eigener Erfahrung, wie leicht ein Fehler in der Rechnung gemacht werden kann; dieser ist aber meistens erst aus dem gefundenen Schlussresultat ersichtlich, und man ist dann gezwungen, die ganze Rechnung wieder von Neuem aufzunehmen.

Aus diesem Grunde sind Tabellen, woraus unmittelbar und höchstens mit Zuhilfenahme der Addition die gesuchten Procente gefunden werden, sehr bequem, und ich theile hier sowie auch später diejenigen Tabellen mit, welche ich im Laufe der Zeit zur Erleichterung meiner eigenen Arbeiten berechnete und die mir stets gute Dienste leisteten.

Der Gebrauch derselben ist ein einfacher. In der äussersten Spalte links sind die Wirkungswerthe des Chamäleons von 25 bis 30 cbcm auf 1 g Ammoniumferrosulfat von 1 zu 1 Zehntel von oben herab notirt. Die rechts liegenden Colonnen enthalten als Kopf die Verbrauchsquanta an Chamäleon für 50 cbcm Probelösung mit Rücksicht auf die von Fresenius angegebene Modification der Margueritte'schen Eisenprobe; man braucht nur den Kreuzungspunkt der beiden gegebenen Daten zu suchen, um in den Rubriken in der Tabelle A den Eisengehalt, in Tabelle B den Eisenoxydulgehalt, und in der Tabelle C den Eisenoxydgehalt in Procenten zu finden. Für die Zehntel-Cubikcentimeter Verbrauch an übermangansaurem Kalium bei dem Titriren hat man nur in der gefundenen Zahl den die Ganzen bezeichnenden Punkt um eine Stelle weiter links zu setzen, und zu der für die ganzen Cubikcentimeter gefundenen Zahl hinzuzuaddiren.

Man hätte z. B. bei dem Titriren von 50 cbcm Probelösung als letztes richtiges Resultat einen Verbrauch von 7,3 cbcm notirt, und der Titre des Chamäleons sei 26,8 cbcm = 1 g Mohr'schen Salzes gewesen.

Man findet in Tabelle A im Kreuzungspunkt von 26,8 der äussersten links liegenden Spalte mit 7 der rechtsliegenden	37,31	Procent
Ebenso im Kreuzungspunkt der beiden Spalten 26,8 und 3 ... 16,01, hier gültig als.	1,60	„
zusammen	38,91	Procent

metallisches Eisen.

Auf dieselbe Art findet man in Tabelle B für den Verbrauch von 7 cbcm Chamäleonlösung . . .	47,95	Procent
und für 0,3	2,05	„
zusammen	50,00	Procent

Eisenoxydul.

Endlich in der Tabelle C für den Verbrauch von

7 cbcm Chamäleon	53,29	Procent
und für 0,3	2,28	„
zusammen	55,57	Procent

Eisenoxyd.

Nach:

$$56 : 72 = 38{,}91 : x$$

entsprechen 38,91 Eisen richtig 50,01 Eisenoxydul, und nach:

$$112 : 160 = 38{,}91 : y$$

entsprechen 38,91 Eisen richtig 55,58 Eisenoxyd, so dass sich erst in den zweiten Decimalstellen Differenzen der Berechnung gegenüber zeigen, die gar nichts zu bedeuten haben.

Hat man jedoch ein eisenhaltiges Zink zur Reduction verwendet, so muss der Eisengehalt desselben und jener der angewendeten Menge Zink bekannt sein und ermittelt werden, um ihn von den in der Tabelle enthaltenen Zahlen in Abzug bringen und diese so corrigiren zu können; man hätte z. B. mit 3 g eines Zinks reducirt, dessen Gehalt an Eisen 0,0019 pro 1 g Zink gewesen wäre, und zur Probe hätte man $^1/_2$ g Probesubstanz eingewogen.

3 g Zink enthalten $0{,}0019 \times 3 = 0{,}0057$ g Eisen, welche mit bestimmt wurden; da man in der Tabelle sogleich den Procentgehalt findet, d. i. das mit dem Factor 200 erhaltene Product, so ist davon auch $0{,}0057 \times 200 = 1{,}14$ Proc. Eisen in Abzug zu bringen, und der Rest entspricht dem wahren, bloss in der Probesubstanz enthaltenen Eisen.

Tabelle A.

Titre der Chamäleonlösung: 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Eisen = Cubikcentimeter	Verbrauchte Cubikcentimeter Chamäleonlösung auf 50 cbcm Erzlösung (½ g Erz = 250 cbcm Lösung) entsprechen metallischem Eisen in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,0	5,71	11,42	17,13	22,84	28,56	34,27	39,98	45,69	51,40	57,12
25,1	69	38	07	76	45	14	83	52	21	56,91
25,2	66	32	16,98	64	30	33,96	62	28	50,94	69
25,3	64	28	92	56	20	84	48	12	76	46
25,4	62	24	86	48	10	72	34	44,96	58	25
25,5	60	20	80	40	00	60	20	80	40	01
25,6	58	16	74	32	27,90	48	06	64	22	55,80
25,7	55	11	71	28	85	42	38,99	45	13	57
25,8	53	07	61	14	68	22	75	29	49,83	37
25,9	51	03	54	06	57	09	60	12	63	15
26,0	49	10,98	48	21,97	47	32,96	45	43,95	44	54,94
26,1	47	94	42	89	36	83	31	78	25	73
26,2	45	90	35	80	25	71	16	61	06	52
26,3	43	86	29	72	15	58	01	44	48,87	31
26,4	41	82	23	64	05	46	37,87	28	69	11
26,5	39	78	17	56	26,95	34	73	12	51	53,90
26,6	37	74	13	48	85	22	59	42,96	33	70
26,7	35	70	07	40	75	10	45	80	15	50
26,8	33	66	01	32	65	31,98	31	64	47,97	30
26,9	31	62	15,95	24	55	86	17	48	79	10
27,0	29	58	87	16	45	74	03	32	61	52,90
27,1	27	54	81	08	35	62	36,89	16	43	71
27,2	25	50	75	00	25	50	75	00	25	51
27,3	23	46	69	20,92	15	38	61	41,84	07	31
27,4	21	42	63	85	06	27	49	70	46,91	13

Tabelle A.

Titre der Chamäleonlösung: 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Eisen = Cubikcentimeter	Verbrauchte Cubikcentimeter Chamäleonlösung auf 50 cbcm Erzlösung (½ g Erz = 150 cbcm Lösung) entsprechen metallischem Eisen in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,5	**5,19**	**10,38**	**15,58**	**20,77**	**25,96**	**31,15**	**36,35**	**41,54**	**46,73**	**51,93**
27,6	17	34	51	69	86	03	21	38	55	72
27,7	15	31	46	62	78	**30,93**	09	24	40	56
27,8	13	27	41	55	69	82	**35,96**	10	24	38
27,9	12	24	36	48	60	72	84	**40,96**	08	20
28,0	10	20	30	40	50	60	70	80	**45,90**	01
28,1	08	16	24	33	41	49	58	66	74	**50,83**
28,2	06	13	19	26	33	39	45	52	58	65
28,3	04	09	14	18	23	28	33	37	39	47
28,4	02	05	08	11	14	17	19	23	26	29
28,5	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
28,6	**4,98**	**9,97**	**14,95**	**19,94**	**24,93**	**29,91**	**34,92**	**39,88**	**44,87**	**49,86**
28,7	97	95	92	90	87	85	82	80	77	75
28,8	95	91	87	83	79	74	70	66	62	58
28,9	94	88	82	76	70	64	58	52	46	41
29,0	92	85	77	70	62	55	47	40	32	25
29,1	90	81	72	62	53	44	34	25	16	07
29,2	89	78	67	56	45	34	23	12	00	**48,90**
29,3	87	74	61	49	36	23	11	**38,98**	**43,85**	73
29,4	85	70	55	40	25	10	**33,95**	80	65	50
29,5	84	68	52	36	21	05	89	73	57	42
29,6	82	64	47	29	12	**28,94**	76	59	41	24
29,7	80	61	42	23	04	84	65	46	27	08
29,8	79	58	37	16	**23,95**	74	53	32	11	**47,91**
29,9	77	55	32	10	87	65	42	20	**42,97**	75
30,0	76	52	28	04	80	56	32	08	84	60

Tabelle B.

Titre der Chamäleonlösung: 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Eisen = Cubikcentimeter	Verbrauchte Cubikcentimeter Chamäleonlösung auf 50 cbcm Erzlösung (½ g Erz = 250 cbcm Lösung) entsprechen Eisenoxydul in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,0	7,34	14,68	22,03	29,37	36,72	44,06	51,40	58,75	66,09	73,44
25,1	31	63	21,95	26	58	43,90	21	53	65,85	17
25,2	27	55	83	10	38	66	50,93	21	49	72,77
25,3	25	50	75	00	25	50	75	00	25	51
25,4	22	45	67	28,90	12	35	57	57,80	02	25
25,5	20	40	60	80	00	20	40	60	64,80	00
25,6	17	34	52	69	35,87	00	21	39	56	71,74
25,7	13	27	41	57	69	42,82	49,96	10	24	38
25,8	11	22	33	44	55	66	77	56,88	63,99	10
25,9	08	16	25	33	42	50	58	67	75	70,84
26,0	05	11	17	23	29	34	40	46	52	58
26,1	03	06	09	12	16	19	22	25	28	32
26,2	00	01	02	02	03	04	04	05	06	07
26,3	6,97	13,94	20,91	27,88	34,85	41,82	48,79	55,76	62,73	69,71
26,4	95	91	86	82	77	73	68	64	59	55
26,5	93	86	79	72	65	58	51	44	37	30
26,6	89	78	67	56	46	35	24	13	02	68,92
26,7	87	75	63	51	39	26	14	02	61,90	78
26,8	85	70	55	40	25	10	47,95	54,80	65	50
26,9	82	65	47	30	12	40,95	77	60	42	25
27,0	80	60	40	20	00	80	60	40	20	01
27,1	77	55	32	10	33,87	65	42	20	60,97	67,75
27,2	75	50	25	00	75	50	25	00	75	50
27,3	72	44	17	26,89	62	34	06	53,79	51	24
27,4	69	39	08	78	48	17	46,87	56	26	66,96

Tabelle B.

Titre der Chamäleonlösung: 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Eisen = Cubikcentimeter	Verbrauchte Cubikcentimeter Chamäleonlösung auf 50 cbcm Erzlösung (½ g Erz = 250 cbcm Lösung) entsprechen Eisenoxydul in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,5	6,67	13,34	20,01	26,68	33,36	40,03	46,70	53,37	60,04	66,72
27,6	64	29	19,94	58	23	39,88	52	17	59,82	47
27,7	62	24	86	48	10	72	34	52,96	58	21
27,8	59	19	78	38	32,97	57	16	76	35	65,95
27,9	58	16	74	32	91	49	07	65	23	82
28,0	55	11	67	22	78	34	45,89	45	01	57
28,1	53	06	59	12	65	18	71	24	58,77	31
28,2	50	00	51	02	52	03	53	04	54	05
28,3	48	12,96	44	25,92	40	38,88	36	51,84	32	64,80
28,4	45	90	35	81	26	71	17	62	07	53
28,5	42	85	28	71	14	56	44,99	42	57,85	28
28,6	40	80	20	60	00	40	80	20	60	01
28,7	39	78	17	56	31,95	34	73	12	51	63,90
28,8	37	74	12	49	84	24	61	50,99	36	74
28,9	35	70	05	40	75	10	45	80	15	51
29,0	32	65	18,97	30	62	37,95	27	60	56,92	25
29,1	30	60	90	20	50	80	10	40	70	00
29,2	28	57	85	14	42	71	43,99	28	56	62,85
29,3	26	52	78	04	30	56	82	08	34	61
29,4	23	47	70	24,94	17	41	64	49,88	11	35
29,5	22	44	66	88	10	32	54	76	55,98	22
29,6	19	38	59	78	30,98	18	37	57	77	61,97
29,7	17	34	51	68	85	02	19	36	53	71
29,8	15	31	47	63	76	36,94	10	26	42	58
29,9	13	26	39	52	66	79	42,92	05	18	32
30,0	12	24	36	48	60	72	84	48,96	08	20

Tabelle C.

Titre der Chamäleonlösung: 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Eisen = Cubikcentimeter	Verbrauchte Cubikcentimeter Chamäleonlösung auf 50 cbcm Erzlösung (½ g Erz = 250 cbcm Lösung) entsprechen Eisenoxyd in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,0	8,15	**16,31**	**24,47**	**32,64**	**40,78**	**48,94**	**57,09**	**65,25**	**73,25**	**81,57**
25,1	12	25	38	51	64	76	**56,89**	02	15	28
25,2	08	17	26	34	43	52	60	**64,69**	**72,78**	**80,87**
25,3	05	11	16	22	28	33	39	44	50	56
25,4	02	05	08	11	14	16	19	22	25	28
25,5	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
25,6	**7,97**	**15,94**	**23,91**	**31,88**	**39,85**	**47,82**	**55,79**	**63,76**	**71,73**	**79,71**
25,7	93	87	81	74	68	62	55	49	43	37
25,8	90	81	72	63	54	44	35	26	17	08
25,9	87	74	61	48	35	22	09	**62,96**	**70,83**	**78,71**
26,0	84	68	52	36	21	05	**54,89**	73	57	42
26,1	81	62	44	25	07	**46,88**	69	51	32	14
26,2	78	57	35	14	**38,92**	71	49	28	06	**77,85**
26,3	75	51	27	02	78	54	29	05	**69,81**	57
26,4	72	45	18	**30,91**	64	36	09	**61,82**	55	28
26,5	70	40	10	80	50	20	**53,90**	60	30	00
26,6	67	34	01	68	35	02	69	36	03	**76,71**
26,7	64	28	**22,92**	56	21	**45,85**	49	13	**68,77**	42
26,8	61	22	84	45	07	68	29	**60,91**	52	14
26,9	58	17	75	34	**37,93**	51	09	68	26	**75,85**
27,0	55	11	67	22	78	34	**52,89**	45	01	57
27,1	52	05	58	11	64	16	69	22	**67,75**	28
27,2	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
27,3	47	**14,94**	41	**29,88**	35	**44,82**	29	**59,76**	23	**74,71**
27,4	44	88	32	76	21	65	09	53	**66,97**	42

Tabelle C.

Titre der Chamäleonlösung: 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Eisen = Cubikcentimeter	Verbrauchte Cubikcentimeter Chamäleonlösung auf 50 cbcm Erzlösung (½ g Erz = 250 cbcm Lösung) entsprechen Eisenoxyd in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,5	7,41	14,82	22,24	29,65	37,07	44,48	51,89	59,31	66,72	74,14
27,6	38	77	15	54	36,92	31	69	08	46	73,85
27,7	35	71	07	42	78	14	49	58,85	21	57
27,8	33	65	21,98	31	64	43,96	29	62	65,95	28
27,9	31	62	94	25	57	88	19	50	82	14
28,0	28	57	85	14	42	71	50,99	28	56	72,85
28,1	25	51	77	02	28	54	79	05	31	57
28,2	22	45	68	28,91	14	36	59	57,82	05	28
28,3	20	40	60	80	00	20	40	60	64,80	00
28,4	17	34	51	69	35,86	03	21	38	56	71,73
28,5	14	28	42	56	71	42,85	49,99	13	27	42
28,6	12	24	36	48	61	73	85	56,97	09	22
28,7	10	20	30	40	50	60	70	80	63,90	00
28,8	08	16	24	32	40	48	56	64	72	70,82
28,9	05	11	17	22	28	34	39	45	51	57
29,0	03	06	09	12	15	18	21	24	27	30
29,1	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
29,2	6,98	13,97	20,95	27,94	34,92	41,91	48,89	55,88	62,86	69,85
29,3	96	92	88	84	80	76	72	68	64	60
29,4	93	86	79	72	65	58	51	44	37	28
29,5	91	82	74	65	57	48	39	31	22	14
29,6	88	76	64	52	40	28	16	04	61,92	68,78
29,7	86	73	60	46	33	20	06	54,93	80	67
29,8	84	68	52	36	21	05	47,89	73	57	42
29,9	81	62	44	25	07	40,88	69	51	32	14
30,0	80	60	40	20	00	80	60	40	20	00

2) **Eisenbestimmung mit Kaliumbichromat.** Diese Methode ist gleichzeitig von Penny und Schabus angegeben worden, und beruht auf der Zersetzung der Chromsäure in saurer Lösung durch Eisenoxydul:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,F_2O_3.$$

Die Lösung muss stark sauer sein und die freie Säure darf wegen des vorhandenen Eisenoxyduls keine Salpetersäure sein; die Zersetzung erfolgt ziemlich schnell. Für diese Probe muss sich das Eisen als Oxydul in Lösung befinden, es ist demnach nöthig, das aus den Erzen in Lösung gehende Eisenoxyd zu reduciren, wozu man sich nach Wallace's[1]) Vorschlag am besten einer Lösung von Zinnchlorür ohne bestimmten Titre bedient.

Bereitung der Zinnchlorürlösung[2]). Man schmilzt englisches Zinn in einer Porcellanschale, nimmt dieselbe, wenn das Zinn geschmolzen ist, vom Feuer, und reibt es mit einem Pistill bis zum Erstarren. Das so dargestellte fein granulirte Zinn kocht man in einem Kolben mit concentrirter Salzsäure so lange, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, und hält stets Zinn im Ueberschuss im Kolben; die Lösung wird hierauf filtrirt, in eine mit einem eingeriebenen Glasstöpsel zu verschliessende Flasche eingefüllt, ein Stanniolblatt oder einige Stückchen Zinn hinein gethan, um eine höhere Oxydation möglichst zu verhindern, und wohl verwahrt.

Bereitung der Titreflüssigkeit. Das doppelt-chromsaure Kali ist leicht in chemisch reinem Zustande zu erhalten; am meisten ist das im Handel vorkommende durch Schwefelsäure verunreinigt, von welcher es, da dasselbe keine Schwefelsäure enthalten darf, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird. Die erhaltenen Krystalle werden ein- für allemal auf einen etwaigen Rückhalt an Schwefelsäure geprüft, indem man sie in Salzsäure unter Zusatz von Alkohol löst und etwas erwärmt; es entwickelt sich hierbei Chloräther, an seinem angenehmen Geruch nach Borstorfer Aepfeln kenntlich, und die anfangs rothe Lösung des sauren chromsauren Kali wird in Folge stattgehabter Reduction und Bildung von Chromchlorid schön smaragdgrün. Diese grüne Lösung wird nun mit Chlorbarium geprüft, wobei sich nicht die geringste Trübung zeigen darf. Um das krystallisirte Kaliumbichromat, welches wasserfrei krystallisirt, von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, wird es in einer Porcellanschale bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen, sodann bedeckt, und über Chlorcalcium unter einer Glasglocke erkalten gelassen; nach erfolgter Abkühlung erhält man ein Krystallmehl, welches man in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel und weitem Halse wohl verwahrt. Bevor man das Salz zur Herstellung

[1]) Dingler's Journal, Bd. 149, S. 440.
[2]) Fresenius, Anleit. zur qualit. Analyse, 22. Aufl., S. 82.

der Titreflüssigkeit verwendet, wird es in einem Wasserbade getrocknet über Chlorcalcium ausgekühlt, davon 8,785 g genau abgewogen, in Wasser gelöst, und die Lösung auf 1 Liter verdünnt.

Diese 1000 cbcm empirischer Normallösung entsprechen genau 10 g Eisen; man pipettirt davon 100 cbcm in eine Literflasche ab und verdünnt darin ebenfalls auf 1 Liter, so dass man nun eine empirische Zehntellösung erhalten hat. Die Mengen des zu lösenden Salzes sind den Verhältnissen der Atomgewichte entnommen, und es entspricht

1 cbcm der Normallösung 0,010 g Eisen und
1 „ „ Zehntellösung 0,001 „ „ .

Der Titre der Kaliumbichromatlösung ist unveränderlich.

Ausführung der Probe. Man wägt 2 g des Erzes genau auf der Wage ab, zersetzt dasselbe durch Digestion mit Salzsäure möglichst vollkommen, und reducirt dann mit der Zinnchlorürlösung, welche man in die schwach kochende Erzlösung aus einer Bürette vorsichtig zusetzt und nach dem Zusatz einige Zeit wartet, weil die Einwirkung des Zinnchlorürs keine augenblickliche ist. Die concentrirte Erzlösung ist ziemlich intensiv gefärbt und entfärbt sich nach dem Zusatz des Zinnchlorürs merklich. Um sich zu überzeugen, dass in der Erzlösung kein Eisenoxyd mehr vorhanden ist, benetzt man einen Glasstab damit, und prüft mit Rhodankalium.

Ist die concentrirte Flüssigkeit farblos geworden, so ist die Reduction beendigt, allein es ist jetzt möglich, dass etwas mehr von der Zinnchlorürlösung zugesetzt worden ist, als genau zur Reduction des Eisenoxydes nöthig war. Man thut gut, der Sicherheit wegen der Erzlösung nach beendigter Reduction etwas weniges Stärkelösung (siehe Probe mit Jod und Natriumhyposulfit), und hierauf Zehnteljodlösung tropfenweise und vorsichtig aus einer Bürette zuzusetzen, bis eben eine schwache Bläuung eintritt; hierdurch wird die etwa zu viel zugesetzte Zinnchlorürlösung unschädlich gemacht, und die kleine Menge des zugesetzten Jods nimmt keinen störenden Einfluss auf die zu beobachtende Reaction.

Die Probe selbst ist eine Tüpfelprobe und deshalb umständlich; die reducirte Lösung wird verdünnt, und in einem Becherglase unter eine vorher gefüllte Mohr'sche Quetschhahnbürette gestellt. Mittelst eines Glasstabes werden nun etwa 20 bis 30 Tropfen einer Lösung von Ferricyankalium, welche immer durch Auflösen eines Körnchens des Salzes frisch bereitet angewandt wird, und absolut rein von Ferrocyankalium sein muss, auf ein Teller oder auf eine Porcellanplatte gebracht, und mit dem Titriren begonnen, indem man mit der linken Hand den Quetschhahn der Bürette hält und mit der rechten Hand beständig mittelst eines Glasstabes umrührt. Nach jedem neuen Zusatz von Kaliumbichromatlösung (für Erzproben wird immer die Zehntellösung angewendet) nimmt man den Glasstab heraus, spritzt ihn in das Becherglas ab, und bringt ein

Tropfen der Erzlösung mit einem Tropfen der Ferricyankaliumlösung zusammen; dies wird so oft wiederholt, bis die letzte Tupfprobe keine blaue Farbe mehr zeigt, sondern trübe und braun wird, als Beweis, dass alles Eisenoxydul bereits zu Oxyd oxydirt ist. Die Tropfen werden gegen Ende immer trüber und missfarbiger, und in dem Maasse, als man dieses wahrnimmt, muss immer vorsichtiger von dem Reactiv, zuletzt nur tropfenweise zugesetzt werden, bis die Endreaction deutlich eintritt.

Das Ferricyankalium wird auf die Abwesenheit von gelbem Blutlaugensalz mit einer reinen Eisenoxydlösung geprüft, mit der es keinen Niederschlag von Berlinerblau, sondern nur eine braune Färbung erzeugen darf. Man bereitet eine solche Eisenoxydlösung, indem man entweder eiserne Nägel mit Königswasser digerirt, die erhaltene Lösung verdünnt und filtrirt, oder man erwärmt nach Fresenius in einem Kolben eine Mischung von 10 Thln. Wasser und 1 Thl. reiner Salzsäure mit kleinen eisernen Nägeln, bis sich auch bei Ueberschuss letzterer kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrirt in einen anderen Kolben und leitet so lange unter öfterem Umschütteln Chlorgas ein, bis eine Probe von Ferricyankaliumlösung nicht mehr blau davon gefällt wird, erwärmt sodann, bis der Ueberschuss des Chlors ausgetrieben ist, verdünnt bis zu dem 20fachen Gewicht des gelösten Eisens und hebt zum Gebrauche auf.

Darstellung der Zehnteljodlösung. Die bei der Probe zu verwendende Zehnteljodlösung wird folgends dargestellt[1]): Man wägt 12,7 g trockenes chemisch reines Jod auf einem Uhrglase ab, bringt es in eine Literflasche, spült das Uhrglas mit Wasser nach, und gibt etwa 18 g reines Jodkalium und etwa 200 cbcm Wasser hinzu. In der gut verschlossenen Flasche erfolgt die Auflösung ohne jedes Erwärmen bei blossem Umschwenken. Man setzt sodann noch 300 cbcm Wasser hinzu, schüttelt stark, um allen Joddampf in die Flüssigkeit aufzunehmen, füllt zuletzt bis nahe zur Marke und vermischt durch Umschütteln. Die ganze Operation soll an einem kühlen Orte vorgenommen und nur kaltes Wasser zur Lösung angewendet werden; sodann lässt man bis 14° R. warm werden und füllt genau bis zur Marke auf. Die Zehnteljodlösung wird in kleinen, etwa 300 cbcm fassenden Flaschen aufbewahrt, welche nicht mit Korken, sondern mit gut schliessenden Glasstopfen verschlossen sind. Das bei der Lösung verwendete Jodkalium muss frei von Jodsäure sein; man prüft, indem man etwas davon löst, und mit Stärkelösung und Salzsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit keine blaue Farbe annehmen darf, sondern ungefärbt bleiben muss. Jodlösungen dürfen, weil sie sich mit vulcanisirtem Kautschuk zersetzen, nicht aus Quetschhahnbüretten zugesetzt werden (Bildung von Jodschwefel).

Titriren von metallischem Eisen. Die Titrirmethode mit Kaliumbichromat eignet sich vorzüglich zur directen Bestimmung des Eisens im Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl. Man wägt zu diesem

[1]) Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, 4. Aufl., 1874, S. 271.

Behufe so viel des zu untersuchenden Materials ab, dass das abgewogene Gewicht etwas mehr als 1 g Eisen enthält, also bei Roheisen etwa 1,10, bei Stahl 1,03 und bei Schmiedeeisen 1,01 g, löst sorgfältig in reiner Salzsäure in dem in Fig. 110 dargestellten Apparat unter Zusatz von etwas Soda auf und setzt aus einer Pipette 100 cbcm Normalbichromatlösung, entsprechend 1 g Eisen hinzu, welches sofort zu Eisenoxyd oxydirt wird. Hierauf titrirt man mit der Zehntellösung fertig, bis bei den Tupfproben die blaue Farbe eben aufhört. Man braucht jetzt nur die Cubikcentimeter der verbrauchten Zehntellösung, entsprechend ebenso viel Tausendteln Gramm Eisen zu den 100 cbcm Normallösung hinzuzuaddiren, und die erhaltene Zahl mit dem verwendeten Gewicht Probesubstanz in Proportion zu bringen, um die Procente an Eisenmetall zu berechnen.

Das Kaliumbichromat hat für Titrirproben vor dem Chamäleon den Vorzug, dass seine Lösung unveränderlich ist, und man die einmal bereitete Lösung ohne jede Urprüfung bis zum völligen Verbrauch benutzen kann.

Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd. Um diese beiden Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen, müssen zwei Proben vorgenommen werden, wovon man eine in der bereits beschriebenen Art mit Reduction durch Zinnchlorür zur Ermittelung des ganzen Eisengehaltes ausführt, die andere Probe durch Lösen des Erzes in dem in Fig. 110 angegebenen Apparate in einer Atmosphäre von Kohlensäure, und sofortiges Titriren bis zum Erscheinen der Endreaction vornimmt. Durch die zweite Probe hat man die Menge des als Oxydul im Erz enthaltenen Eisens gefunden; die Differenz beider Bestimmungen giebt das als Oxyd im Erze enthaltene Eisen an. Die Umrechnung beider Eisenmengen auf die entsprechenden Oxyde geschieht, wie bei der Margueritte'schen Probe gezeigt wurde.

Reductionsanalysen. 1) Bestimmung des Eisens mittelst Jod und unterschwefligsaurem Natron nach Fr. Mohr. Diese Probe beruht auf dem folgenden Verhalten: Bringt man eine saure Lösung von Eisenoxyd mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zusammen, so zersetzen sich die Jodwasserstoffsäure und das Eisenoxyd derart, dass das Eisenoxyd reducirt und eine demselben äquivalente Menge Jod ausgeschieden wird:

$$Fe_2O_3 + 2\,HJ = 2\,FeO + H_2O + 2\,J.$$

Es ist nothwendig, dass die Eisenoxydlösung etwas weniges freie Salzsäure enthalte, weil nur in einer solchen:

1) die äquivalente Menge Jod sich ausscheidet, und

2) die später zuzusetzende unterschweflige Säure des Natronsalzes sodann in Tetrathionsäure übergeht, indem 2 Atome Thioschwefelsäure 1 Atom Sauerstoff aus 1 Atom Wasser binden, und sich gleichzeitig Jodwasserstoff bildet:

$$2\,S_2H_2O_3 + 2\,J = S_4H_2O_6 + 2\,HJ,$$

während sonst die Säure des Natriumhyposulfits ($S_2H_2O_3$) von freien Säuren in Schwefel und Schwefeldioxyd zersetzt wird ($Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO_2 + S + H_2O$), was nothwendig vermieden werden muss. Es wird demnach der Eisengehalt bei dieser Probe nicht direct, sondern indirect durch Messung der dem vorhandenen Eisenoxyde äquivalenten Menge Jod bestimmt.

Prüfung des Jods und Jodkaliums auf ihre Reinheit. Für Darstellung titrirter Jodlösungen sowie bei allen Bestimmungen, wo freies Jod gemessen wird, müssen die hierzu verwendeten Körper rein sein.

Das Jod muss sich, auf einem Uhrglase erhitzt, verflüchtigen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; bleibt ein solcher, so geschieht die Reinigung in der Art, dass man das käufliche Jod mit dem sechsten Theil seines Gewichtes Jodkalium zusammenreibt, das Gemenge trocknet, dann auf eine flache Porcellanschale bringt, dieselbe mit einem passenden daraufgestellten Glastrichter bedeckt und diesen durch überklebte Papierstreifen an der Schale befestigt. Man erhitzt auf einem Sandbade, bis alles Jod übersublimirt ist, und hebt es in mit einem eingeriebenen Glasstopfen wohl verschliessbaren Pulverglase auf.

Das Jodkalium darf hauptsächlich kein Kaliumjodat und keine Chlormetalle enthalten. Man prüft auf diese Verunreinigungen, indem man etwas des Salzes in Wasser löst, diese Lösung mit Silbernitrat versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, Ammoniak im Ueberschuss zugibt, dann schüttelt und filtrirt, und zu dem Filtrat Salpetersäure zufügt; ein jetzt entstehender weisser Niederschlag würde Chlor anzeigen.

Einer anderen Probe der Jodkaliumlösung wird etwas Kaliumbicarbonat hinzugefügt und dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich die Flüssigkeit nicht bräunen darf (Jodsäure); der Zusatz des Natriumbicarbonats hat den Zweck, die Luft aus dem Gefäss, in welchem der Versuch vorgenommen wird, auszutreiben, da sonst sehr reines Salz sich oft so schnell zu bräunen beginnt, dass man zweifelhaft wird, ob es nicht doch Jodat enthält, da die durch Zusatz von Schwefelsäure gebildete Jodwasserstoffsäure an der atmosphärischen Luft ungemein leicht zersetzbar ist (Lehmann[1]).

Nach F. Mohr[2]) reinigt man das Jodkalium von Jodsäure am einfachsten in folgender Weise: Man bereitet sich durch Digeriren von Jod und Eisenfeile in Wasser eine kleine Menge Eisenjodür, bringt die gesättigte Lösung des Jodkaliums in eine Kochflasche, erwärmt dieselbe und setzt allmälig Eisenjodür zu, wobei meist ein gelber Niederschlag von Eisenoxyd entsteht; man setzt noch Eisenjodür und schliesslich etwas

[1]) Chemisches Centralblatt, 1873, S. 152; Wagner's Jahresbericht, Bd. 19, S. 288.

[2]) Dessen „Lehrbuch der chem.-anal. Titrirmethode, 4. Aufl., 1874, S. 283.

Aetzkali hinzu, bis der Niederschlag dunkelgrün geworden, denn so lange derselbe gelb ist, fehlt es noch an Eisenjodür. Durch längeres Erwärmen wird der Niederschlag schwarz (Eisenoxyduloxyd, Ferroferrioxyd), und die davon abfiltrirte Flüssigkeit frei von Jodsäure, obwohl etwas freies Kali enthaltend, welches jedoch, in ganz geringer Menge gegenwärtig, unschädlich ist. Zu viel Kaliumhydroxyd nimmt man durch zugetröpfelte Eisenjodürlösung so lange fort, bis ein in die Flüssigkeit getauchter Glasstab rothes Lackmuspapier nur noch unmerklich bläut.

Titrebestimmung des Natriumhyposulfits. Das unterschwefligsaure Natron kommt ziemlich rein im Handel vor. Die gewöhnlichen Verunreinigungen desselben (Natriumsulfat und Chlornatrium) sind ohne Einfluss auf die Reaction. Man löst 10,03 g Claviersaitendraht, entsprechend 10 g reinen Eisens, in Salzsäure, oxydirt durch Zusatz von Kaliumchlorat vollständig, vertreibt durch Kochen alles freie Chlor, verdünnt, überfüllt in einen Literkolben, wäscht nach und füllt bis zur Marke auf. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält nun 0,01 g reines Eisen. Von derselben pipettirt man zwei Mal zu 10 cbcm in mit Glasstöpseln wohl verschliessbare Flaschen von etwa 200 bis 300 cbcm Inhalt, stumpft zu viel vorhandene freie Säure durch Zusatz von Natriumcarbonat ab, bis sich einzelne Flocken von Eisenhydroxyd abzuscheiden beginnen, und setzt dann wieder etwas Salzsäure bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages zu, so dass man eine nur schwach saure Eisenlösung erhält. Zu dieser wird das Jodkalium in Stückchen, auf 0,1 g Eisen 0,5 bis 1,0 g Jodkalium zugesetzt, worauf sich die Flüssigkeit dunkel rothbraun färbt; die Fläschchen werden nun gut verschlossen und zur völligen Abscheidung des Jods auf Wasser, das auf 50 bis 60° C. erwärmt ist, etwa 20 bis 25 Minuten schwimmen gelassen. Das Eisenoxyd hat sich in dieser Zeit vollständig reducirt; man lässt nun erkalten und setzt etwa 1 cbcm Stärkelösung hinzu, wodurch die Flüssigkeit die blaue Farbe des Jodamylums annimmt. Zu der so vorbereiteten Lösung wird das unterschwefligsaure Natron, 12 g Natronsalz zu 1 Liter gelöst, aus einer in Zehntel Cubikcentimeter getheilten Bürette zugesetzt; mit dem Zusetzen der Natronsalzlösung muss aber vorsichtig vorgegangen werden, da nach erfolgter Reaction die blaue Farbe sogleich verschwindet. Man erwärmt sodann noch einmal im Wasserbade, um zu sehen, ob nicht noch ein Nachbläuen stattfindet; ist dies der Fall, so muss auch dieses durch vorsichtigen Zusatz der Sulfitsalzlösung entfernt werden, bis bei weiterem Erwärmen die Flüssigkeit farblos bleibt. Die verbrauchten Cubikcentimeter des Natriumhyposulfits entsprechen eben so viel Hunderteln Gramm metallischen Eisens, als man Cubikcentimeter der Eisenlösung zur Probe genommen hat; man macht zur Feststellung des Titres des Natronsalzes diesen Versuch wenigstens zwei Mal.

Die Lösung des Natriumhyposulfits wird in Flaschen, die in Papphülsen stehen, und vor der Einwirkung des Lichtes geschützt sind, aufbewahrt; dieselbe ändert, wenn sie längere Zeit gestanden ist, ihren

Titre, und dieser muss, wie bei dem Kaliumpermanganat, von Zeit zu Zeit wieder bestimmt werden.

Bereitung der Stärkelösung. Man verreibt etwas Stärke mit kaltem Wasser, übergiesst mit beiläufig dem 100fachen Gewicht kochend heissen Wassers in der Reibschale, rührt um, füllt in hohe Standgefässe und lässt durch Absetzen sich klären; das Klare wird abgegossen, der Rest filtrirt und zu dem kalten Filtrat so viel Kochsalz zugesetzt, als sich darin auflöst. Man lässt dann wieder absetzen, und giesst die klare Flüssigkeit in kleine Fläschchen, welche man im Keller aufbewahrt.

Die Stärkelösung soll nie zu concentrirten, stark sauren Flüssigkeiten zugesetzt werden, weil die Stärke dadurch verändert und gegen Jod unempfindlich gemacht wird.

Ausführung der Probe. Man löst 5 g des fein geriebenen, wohl getrockneten Erzes in concentrirter Salzsäure auf, oxydirt etwaiges auch vorhandenes Eisenoxydul durch einige Körnchen chlorsauren Kali, vertreibt durch Kochen das freie Chlor, verdünnt mit Wasser, filtrirt ab, wäscht gut nach und verdünnt die Erzlösung bis auf $^1/_2$ Liter. Je nach der Reichhaltigkeit des Erzes werden 20 bis 50 cbcm abpipettirt, in mit Glasstöpseln wohl verschliessbare Flaschen gebracht, darin zuerst mit Natriumcarbonat neutralisirt, sodann mit etwas Salzsäure versetzt, Jodkalium im Ueberschuss hinzugegeben, und hierauf ganz wie bei der Titrebestimmung bis zum bleibenden Entfärben der blauen Lösung verfahren; aus dem Verbrauch des unterschwefligsauren Natrons wird der Eisengehalt berechnet.

Ein Kupfergehalt der Probesubstanz wirkt störend, weil das Kupfer ebenfalls unter Ausscheidung von Jod zu Jodür reducirt wird, demnach man in einem solchen Fall den Eisengehalt zu hoch findet, da mehr Jod ausgeschieden wird, als dem Eisengehalt entspricht.

Gegenwart von arseniger Säure wirkt entgegengesetzt, indem, in sauren Lösungen zwar nicht vollständig, aber doch zum Theil die arsenige Säure unter Bildung von Jodwasserstoff zu Arsensäure oxydirt wird:

$$As_2O_3 + 4\,J + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HJ,$$

wodurch die Resultate zu klein ausfallen, da hier ein Theil des ausgeschiedenen Jods gebunden wird. Bei dem Lösen der Probesubstanz in Königswasser hat man das Arsen als Arsensäure in Lösung, welche unschädlich ist; da aber Salpetersäure ebenfalls schädlich wirkt, weil sie auch Jod aus Jodkalium ausscheidet, so macht man die letztere dadurch unschädlich, dass man dieselbe an Ammoniak bindet, indem man so viel Ammoniumcarbonat zu der Probelösung zusetzt, bis ein geringer Niederschlag von Ferrihydroxyd entsteht, welchen man durch nachherigen Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung bringt.

2) Eisenbestimmung durch directes Titriren mit Natriumhyposulfit nach Oudemans jun.[1]). Diese Bestimmung beruht auf

[1]) Fresenius, Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 6, S. 129.

der Reduction eines Eisenoxydsalzes durch unterschwefligsaures Natron unter Anwendung von Rhodankalium als Indicator. Diese schon früher von Scheerer angegebene Methode wurde von Oudemans dadurch verbessert, dass ein Kupferoxydsalz, welches der Eisenoxydlösung zugesetzt wird, die Reduction des Eisenoxydes vermittelt und selbst nicht früher zersetzt wird, bevor nicht alles Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt worden ist.

Die Lösung darf mehr freie Säure enthalten, und ein Erwärmen derselben bis 40° C. befördert die Reaction; Concentration und Verdünnung, sowie die Gegenwart fremder, die Lösung nicht färbender Metallsalze sind ohne Einfluss auf die Probenresultate.

Ohne Zusatz eines Kupfersalzes geschieht die Reduction des Eisenoxydes durch das Natriumhyposulfit direct:

$$2\,(Na_2S_2O_3) + Fe_2Cl_6 + 2\,ClH = 4\,NaCl + 2\,FeCl_2 + S_4H_2O_6,$$

und ein Ueberschuss des Reactivs wird durch die freie Salzsäure zersetzt; das Kupferoxydsalz aber vermittelt die Reduction des Eisenoxydes, indem ersteres zu Oxydulsalz reducirt wird, das aber sogleich sich selbst wieder oxydirend das Eisenoxyd reducirt:

$$4\,(Na_2S_2O_3) + 2\,(CuSO_4) = Na_2S_4O_6 + 2\,(Na_2SO_4) + \begin{cases} Na_2S_2O_3 \\ Cu_2S_2O_3 \end{cases}.$$

Ausführung der Probe. Bei Vornahme der Probe zur Untersuchung der Eisenerze wägt man 2 g des Erzes ab, schliesst mit starker Salzsäure möglichst vollständig auf, oxydirt mit chlorsaurem Kali, und kocht, bis alles freie Chlor entwichen ist, sodann filtrirt man die Lösung, wenn nöthig (trübe Lösungen geben eine undeutliche Endreaction), verdünnt auf $^1/_2$ Liter und pipettirt davon 100 cbcm in einen geräumigen Kolben. Zu der Probelösung wird nun so viel Rhodankaliumlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt erscheint, und hierauf 2 bis 3 Tropfen einer Kupfervitriollösung zugegeben, gut umgeschwenkt und verdünnt; man lässt nun unter zeitweiligem Umschwenken des Kolbens das Natriumhyposulfit anfangs rascher zufliessen, sobald jedoch eine rothgelbe Farbe der Probeflüssigkeit eintritt, setzt man nur sehr vorsichtig von dem Reactiv zu, schwenkt um und wartet einige Secunden. Schliesslich belässt man der Probe einen schwach rothgelben Stich, welcher nach kurzer Zeit auch verschwindet; die Flüssigkeit bleibt lange ganz klar und wasserhell. Man wiederhole die Probe ein-, oder wenn sich grössere Differenzen zeigen sollten, mehrere Mal.

Mittelst dieser Probe kann ebenfalls der Gehalt des Erzes an Eisenoxyd neben Eisenoxydul bestimmt werden, indem man zwei Proben anstellt, und in der einen in eben angegebener Art den gesammten Eisengehalt bestimmt, die andere aber bei Ausschluss der atmosphärischen Luft zur Lösung bringt, und darin bloss jenen Eisengehalt ermittelt, welcher als Eisenoxyd in dem Erze enthalten war.

Je weniger des gelösten Kupfersalzes der Eisenoxydlösung zugesetzt wird, in um so befriedigenderer Weise kann der Versuch zu Ende geführt werden, und das Wiederauftreten der rothen Farbe des Eisenrhodanids habe ich nur bei grösserem Zusatz von Kupfersalzlösung und gleichzeitiger Ueberschreitung des Probenendes beobachtet. Aus dem Grunde ist es auffallend, dass Oudemans bis 3 cbcm einer einprocentigen Kupfervitriollösung als Reductionsvermittler verwendete [1]), d. i. die neunfache Menge Kupfer von jener, welche ich aus eben genannten Gründen anwende (3 Tropfen = $^1/_6$ cbcm einer Lösung von 5 g Kupfervitriol in $^1/_4$ Liter), und bei den zur Prüfung dieses Umstandes vorgenommenen Versuchen habe ich wohl gefunden, dass bei Belassen eines gelben Stiches vor der völlig beendeten Reduction sich zwar noch keine Trübung zeige, dass dieselbe aber früher, manchmal sehr bald nach erfolgter Entfärbung eintrete, weshalb mir die Anwendung nur sehr geringer Mengen des Kupfersalzes räthlicher erscheint. Die Menge der Hyposulfitlösung, welche zur Zersetzung des Kupfersalzes verwendet wird, ist aber zu unbedeutend, um, auf Rechnung des Eisens gesetzt, das Schlussresultat wesentlich irritiren zu können, wie sich aus der folgenden Betrachtung ergiebt.

Thatsächlich wird bei dieser Probe das Kupfersalz nicht früher zersetzt, bevor nicht alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt worden ist; indessen zugegeben, es würde durch grösseren Zusatz der Hyposulfitlösung auch schon das Kupfersalz zersetzt worden sein, so entspricht 1 cbcm der Zehntelnormallösung des Hyposulfitsalzes 0,006336 g Kupfer, d. i. etwas weniger, als jene Menge Kupfer, welche Oudemans in den 3 cbcm der Kupferlösung bei seiner Probe zusetzt. Würde nun die Probe in der von mir angegebenen Art ausgeführt werden, d. i. Auflösen von 2 g Probesubstanz, Verdünnen der, wenn nothwendig, filtrirten Lösung auf $^1/_2$ Liter, und Ausheben von 100 cbcm davon, aber Titriren derselben bis zur beginnenden Trübung, so wäre, weil 1 cbcm der Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons 0,0056 g Eisen entspricht, das Resultat um allerdings $0{,}0056 \times 50 = 1{,}4$ Proc. zu hoch, wenn wirklich so viel des Reactivs zugesetzt worden wäre, dass alles Kupfersalz zersetzt wurde: ein Mehrverbrauch von einem ganzen Cubikcentimeter lässt sich aber bei einiger Uebung nicht erwarten, und muss ich hier wiederholen, dass die bei dieser Probe sich ergebenden Fehler im Durchschnitt 0,3 Proc. kaum erreichen. Bei Zusatz sehr geringer Mengen Kupfer, die ich anwende, würde unter gleichen Umständen der Fehler nur den neunten Theil obiger Zahl, d. i. $\frac{1{,}4}{9} = 0{,}155$ Proc., betragen, eine Ziffer, welche eventuell nicht als Hinderniss für die Anwendung dieser Probe *in praxi* geltend gemacht werden kann. Diese Trübung der Probelösung tritt aber nie ein, wenn man mit gehöriger Vorsicht titrirt, und hat man in Vornahme und Beurtheilung der Probe eine gewisse Uebung gewonnen,

[1]) Fresenius, Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 9, S. 342.

so kann man nur $^1/_2$ g Probesubstanz einwägen und die Lösung davon auf ein Mal titriren, wodurch der dabei mögliche Fehler noch geringer ausfällt.

Ich habe allerdings in den seltensten Fällen bei zwei bis drei auf einander folgenden Titrirungen mit gleichen Mengen Probesubstanz auch alle Mal genau gleiche Verbrauchsquanta an Natronsalzlösung ablesen können, aber dieser Fehler wird für die Probe selbst sehr unbedeutend; für die Bestimmung des Titres des Natronsalzes ist dieser Umstand dafür um so wichtiger. Es ist nun am allerbesten, den Titre des unterschwefligsauren Natrons mit Jodlösung (Zehntelnormal) richtig zu stellen; kann es in dieser Art nicht geschehen, so muss der Titre mit Beobachtung aller Vorsichten auf eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt an Eisen bestimmt, und es darf nicht vergessen werden, dass dieser Titre veränderlich ist und zeitweilig von Neuem festgestellt werden muss.

Die Probe von Oudemans hat wohl den kleinen Nachtheil, dass gegen Ende der Reduction die anfangs rothe Farbe der Lösung rothgelb wird, dieser rothgelbe Farbenton bei weiterem Zusatz des Hyposulfits sehr rasch abnimmt, und der Eintritt der Endreaction nicht so plötzlich und in so eclatanter Weise wahrzunehmen ist, wie bei der Probe von Margueritte; dafür hat jene aber wieder den Vortheil vor dieser, dass man die zu untersuchende Lösung sogleich ohne jede Zwischenarbeit zur Probe verwenden kann, dann dass wegen Anwendung von Salzsäure zum Aufschliessen der Probesubstanz, wenn man nur $^1/_2$ g davon zur Probe nimmt, es nur eines einmaligen Titrirens bedarf, demnach wieder Zeit erspart wird, und dass mit grösseren Mohr'schen Quetschhahnbüretten zu arbeiten gestattet ist, wodurch ein öfteres, ebenfalls Zeit beanspruchendes Anfüllen derselben in Wegfall kommt.

Dem von F. Mohr gemachten Vorwurf, dass die Probe sich immer zum Schlusse der Reaction trübe, und dadurch das Erkennen der eingetretenen vollständigen Reduction hindere, also unbrauchbar sei, kann ich nicht beipflichten; im Gegentheil haben meine Versuche bestätigt, dass, wenn man nur sehr wenig der Kupfersalzlösung als Reductionsvermittler zusetzt, die schliesslich entfärbte Flüssigkeit nicht nur nicht getrübt wird, sondern dass sie sogar noch einige Minuten, oft längere Zeit nach erfolgter Entfärbung vollkommen klar bleibt, und es ist meiner Erfahrung zufolge, um dieses Klarbleiben der Lösung zu erreichen, nur nöthig, derselben gegen Ende einen schwach gelben Stich zu belassen, welcher, weil die Wirkung des Hyposulfitsalzes keine momentane ist, nach 1 bis 2 Minuten verschwindet. Ein rasches, ununterbrochenes Titriren bis zu eingetretener Farblosigkeit hatte immer die durch Bildung von Kupferrhodanür hervorgerufene Trübung zur Folge, aber dann war auch schon zu viel des Natronsalzes zugesetzt worden.

Fresenius empfiehlt deshalb, sogleich nach Entfärbung der Flüssigkeit Stärkekleister, und aus einer Bürette Jodlösung zuzusetzen, bis die blaue Färbung der Jodstärke eben eintritt; da nun der Wirkungswerth

der Jodlösung bekannt sein muss, erfährt man aus dem Verbrauchsvolum derselben die zu viel zugesetzte Menge Hyposulfitlösung, und durch Abzug dieser von der ganzen Verbrauchsmenge das zur Reduction des Eisenoxydes nöthige Volum, woraus man dann den Eisengehalt berechnet.

Die Oudeman'sche Probe habe ich leicht ausführbar und geringe Zeit zur Ausführung beanspruchend gefunden, und da ich nach dieser Methode vielerlei Proben auszuführen in der Lage war, habe ich für diese Probe vor Jahren schon auch die zunächst für meinen Gebrauch bestimmten Tabellen berechnet, welche ich in dem Folgenden mittheile, und deren Benutzung in gleicher Weise geschieht, wie ich dies für die Margueritte'sche Probe angegeben habe, wodurch eine längere Rechnung erspart wird.

Tabelle I.

Titre der Hyposulfitlösung für 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Hyposulfitlösung auf 100 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen metallischem Eisen in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,5 [1]	1,400	2,800	4,200	5,600	7,000	8,400	9,800	11,200	12,600	14,000
25,6	395	790	185	580	6,975	370	765	160	555	13,950
25,7	387	774	161	548	935	322	709	096	483	870
25,8	382	764	146	528	910	292	674	056	438	820
25,9	377	754	131	508	885	262	639	016	393	770
26,0	372	744	116	488	860	232	604	10,976	348	720
26,1	367	734	101	468	835	202	569	936	303	670
26,2	362	724	086	448	810	172	534	896	258	620
26,3	358	716	074	432	790	148	506	864	222	580
26,4	352	704	066	408	760	112	464	816	168	520
26,5	347	694	041	388	735	082	429	776	123	470
26,6	342	684	026	368	710	052	394	736	078	420
26,7	337	674	011	348	685	022	359	696	033	370
26,8	332	664	3,996	328	660	7,992	324	656	11,988	320
26,9	327	654	981	308	635	962	289	616	943	270
27,0	322	644	966	288	610	932	254	576	898	220
27,1	317	634	951	268	585	902	219	536	853	170
27,2	312	624	936	248	560	872	184	496	808	120
27,3	307	614	921	228	535	842	149	456	763	070
27,4	302	604	906	208	510	812	114	416	718	020
27,5	297	594	891	188	485	782	078	376	673	12,970
27,6	292	584	876	168	460	752	044	336	628	920
27,7	287	574	861	148	435	722	009	296	583	870

[1]) Zehntelnormallösung.

Tabelle I.

Titre der Hyposulfitlösung für 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Hyposulfitlösung auf 100 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen metallischem Eisen in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,8	1,282	2,564	3,846	5,128	6,410	7,692	8,974	10,256	11,538	12,820
27,9	277	554	831	108	385	662	939	216	493	770
28,0	275	550	825	100	375	650	925	200	475	750
28,1	270	540	810	080	350	620	890	160	430	700
28,2	265	530	795	050	325	590	855	120	385	650
28,3	260	520	780	040	300	560	820	080	340	600
28,4	256	512	768	024	280	536	792	048	304	560
28,5	252	504	756	008	260	512	764	016	268	520
28,6	247	494	741	4,988	235	482	729	9,976	223	470
28,7	242	484	726	968	210	452	694	936	178	420
28,8	238	476	714	952	190	428	666	904	142	380
28,9	233	466	699	932	165	398	631	864	107	330
29,0	230	460	690	920	150	380	610	840	070	280
29,1	225	450	675	900	125	350	575	800	025	250
29,2	222	444	666	888	110	332	554	776	10,998	220
29,3	217	434	651	868	085	302	519	736	953	170
29,4	213	426	639	852	065	278	491	704	917	130
29,5	210	420	630	840	050	260	470	680	890	100
29,6	205	410	615	820	025	230	435	640	845	050
29,7	202	404	606	808	010	212	414	616	818	020
29,8	197	394	591	788	5,985	182	379	576	773	11,970
29,9	194	388	582	776	970	164	358	552	746	940
30,0	190	380	570	760	950	140	330	520	710	900

Tabelle II.

Titre der Hyposulfitlösung für 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Hyposulfitlösung auf 100 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Eisenoxydul in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,5	1,800	3,600	5,400	7,200	9,000	10,800	12,600	14,400	16,200	18,000
25,6	792	584	376	168	8,960	752	544	336	128	17,920
25,7	783	466	349	132	915	698	481	264	047	830
25,8	776	552	328	104	880	656	432	208	15,984	760
25,9	770	540	310	080	850	620	390	160	930	700
26,0	764	528	292	056	820	584	348	112	876	640
26,1	757	514	261	028	785	542	299	056	813	570
26,2	751	502	253	004	755	506	257	008	759	510
26,3	746	492	238	6,984	730	476	222	13,968	714	460
26,4	738	476	214	952	690	428	166	904	642	380
26,5	732	464	196	928	660	392	124	856	588	320
26,6	725	450	175	900	625	350	075	800	525	250
26,7	718	436	154	872	590	308	026	744	462	180
26,8	712	424	136	848	560	272	11,984	696	408	120
26,9	706	412	118	824	530	236	942	648	354	060
27,0	696	392	088	784	480	176	872	568	264	16,960
27,1	689	378	067	756	445	134	823	512	201	890
27,2	686	372	058	744	430	116	802	488	174	860
27,3	680	360	040	720	400	080	760	440	120	800
27,4	674	348	022	696	370	044	718	392	066	740
27,5	667	334	001	668	335	002	669	336	003	670
27,6	661	324	4,983	644	305	9,966	627	288	14,949	610
27,7	654	318	962	616	270	924	578	232	886	540

Tabelle II.

Titre der Hyposulfitlösung für 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Hyposulfitlösung für 100 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Eisenoxydul in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,8	1,647	3,294	4,941	6,588	8,235	9,882	11,529	13,176	14,823	16,470
27,9	641	282	923	564	205	846	487	128	769	410
28,0	639	278	917	556	185	834	473	112	731	390
28,1	632	264	896	528	160	792	424	056	688	320
28,2	626	252	878	504	130	756	382	008	634	260
28,3	620	240	860	480	100	720	340	12,960	580	200
28,4	615	230	845	460	075	690	305	920	535	150
28,5	607	214	821	428	035	642	249	856	463	070
28,6	601	202	803	404	005	606	207	808	409	010
28,7	596	192	788	384	7,980	576	172	768	364	15,960
28,8	591	182	773	364	955	546	137	728	319	910
28,9	585	170	755	340	925	510	095	680	265	850
29,0	581	162	743	324	905	496	067	648	229	810
29,1	575	150	725	300	875	450	025	600	175	750
29,2	571	142	713	284	855	426	10,997	568	139	710
29,3	564	128	692	256	820	384	948	512	076	640
29,4	559	118	677	236	795	354	913	472	031	590
29,5	555	110	665	220	775	330	885	440	13,995	550
29,6	549	098	647	196	745	294	843	392	941	490
29,7	545	090	635	180	725	270	815	360	905	450
29,8	538	076	614	152	690	238	766	304	842	380
29,9	535	070	605	140	675	210	745	280	815	350
30,0	530	060	590	120	650	180	710	240	770	300

Tabelle III.

Titre der Hyposulfitlösung für 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Hyposulfitlösung auf 100 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Eisenoxyd in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,5	2,000	4,000	6,000	8,000	10,000	12,000	14,000	16,000	18,000	20,000
25,6	1,993	3,986	5,979	7,972	9,965	11,958	13,951	15,944	17,937	19,930
25,7	980	960	940	920	900	880	860	840	820	800
25,8	974	948	922	896	870	844	818	792	766	740
25,9	967	934	901	868	835	802	769	736	703	670
26,0	960	920	880	840	800	760	720	680	640	600
26,1	952	904	856	808	760	712	664	616	568	520
26,2	945	890	835	780	725	670	615	560	505	450
26,3	940	880	820	760	700	640	580	520	460	400
26,4	931	862	793	724	655	586	517	448	379	310
26,5	924	848	772	696	620	544	468	392	319	240
26,6	917	834	751	668	585	502	419	336	253	170
26,7	910	820	730	640	550	460	370	280	190	100
26,8	903	806	709	612	515	418	321	224	127	030
26,9	895	790	685	580	475	370	265	160	055	18,950
27,0	888	776	664	552	440	328	216	104	16,992	880
27,1	881	762	643	524	405	286	167	048	929	810
27,2	873	746	619	492	365	238	111	14,984	857	730
27,3	867	734	601	468	335	202	069	936	803	670
27,4	860	720	580	440	309	160	020	880	740	600
27,5	852	704	556	408	260	112	12,964	816	668	520
27,6	845	690	535	380	225	070	915	760	605	450
27,7	838	676	514	352	190	028	866	704	542	380

Tabelle III.

Titre der Hyposulfitlösung für 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Hyposulfitlösung auf 100 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Eisenoxyd Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,8	1,831	3,662	5,493	7,324	9,155	10,986	12,817	14,648	16,479	18,310
27,9	824	648	472	296	120	944	768	592	416	240
28,0	821	642	463	284	105	926	747	568	389	210
28,1	814	628	442	256	070	884	698	512	326	140
28,2	807	614	421	228	035	842	649	456	263	070
28,3	800	600	400	200	000	800	600	400	200	000
28,4	793	586	379	172	8,965	758	551	344	137	17,930
28,5	788	576	364	152	940	728	516	304	092	880
28,6	781	562	343	124	905	686	467	248	028	810
28,7	774	548	322	096	870	644	418	192	15,996	740
28,8	768	536	304	072	840	608	376	144	912	680
28,9	761	522	283	044	805	566	327	088	849	610
29,0	757	514	271	028	785	542	299	056	813	570
29,1	750	500	250	000	750	500	250	000	750	500
29,2	745	490	235	6,980	725	470	215	13,960	705	450
29,3	738	476	214	952	690	428	166	904	642	380
29,4	733	466	199	932	665	398	131	864	597	330
29,5	728	456	184	912	640	368	096	824	552	280
29,6	721	442	163	884	605	326	047	768	489	210
29,7	717	434	151	868	585	302	019	736	453	170
29,8	710	420	130	840	550	260	11,970	680	390	100
29,9	705	410	115	820	525	230	935	640	345	050
30,0	700	400	100	800	500	200	900	600	300	000

3) **Bestimmung des Eisens mit Zinnchlorür.** Dieses, ursprünglich von Kessler, dann Penny angegebene, später von Weyl für Kupferbestimmungen benutzte Reagens gibt sehr gute Resultate; die Probe ist gegenwärtig auf sehr vielen Hütten in Uebung, und Fresenius hat die anfängliche Methode, ähnlich wie die Oudemans'sche Eisenprobe, durch Anwendung von Jodlösung zu genauerer Ermittelung des Verbrauchsquantums an Reactiv vervollständigt.

Diese Bestimmung beruht ebenfalls auf der Reduction des Eisenoxydes, also auf Entfärbung der Lösung, jedoch ohne Anwendung eines Indicators:

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4.$$

Die Zinnchlorürlösung, deren Bereitung wir bereits kennen gelernt haben, wird am besten mit so viel Wasser verdünnt, dass 20 bis 25 cbcm derselben 0,5 *g* metallischen Eisens entsprechen, und der Titre derselben auf eine Eisenoxydlösung von bekanntem Metallgehalt, deren Darstellung schon angegeben wurde, in der Art bestimmt, dass man 50 cbcm davon in einem Kolben zum Kochen bringt, zuerst Salzsäure und dann von der Zinnchlorürlösung bis zur völligen Entfärbung der Eisenlösung zusetzt. Man kühlt nun die Lösung durch Einstellen des Kolbens in Wasser ab, gibt etwas Stärkekleister und so viel Jodlösung aus einer Bürette zu, bis eben blaue Färbung eintritt, und bringt die der Jodlösung entsprechende Menge Zinnchlorürlösung in Abzug, da dieselbe als zu viel zugesetzt wurde. Diese der Jodlösung entsprechende Menge Zinnchlorür erfährt man, wenn man 2 oder 3 cbcm der Zinnsalzlösung mit etwas Stärkekleister versetzt, an 5 cbcm Wasser zufügt, und mit der Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Färbung titrirt, wodurch das Zinnchlorür oxydirt wird, indem:

$$2\,SnCl_2 + 4\,J = SnCl_4 + SnJ_4,$$

und sich hierdurch das Verhältniss, in welchem beide zu einander stehen, ergibt.

Da nun der Wirkungswerth des Zinnchlorürs bekannt ist, kann jede andere Eisenlösung bestimmt werden, indem man 2 *g* des Probemehls in Salzsäure löst, die Lösung auf $^1/_4$ Liter verdünnt, 50 cbcm davon abpipettirt, diese zum Kochen bringt, und unter beständigem Sieden bis zum Wasserhellwerden titrirt.

Es ist besser, mit einer concentrirteren Zinnsalzlösung zu arbeiten, sowie auch wegen des sehr veränderlichen Titres der Zinnsalzlösung die Titrebestimmung und die Eisenbestimmung in der Probe unmittelbar nach einander auszuführen. Ein Apparat zur Aufbewahrung der Zinnchlorürlösung in Anstalten, wo mehr davon gebraucht und häufig abgelassen wird, ist in Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Auflage, S. 290 angegeben.

Uelsmann zu Königshütte in Oberschlesien rühmt diese Methode der Eisenbestimmung sehr, und mir selbst wurde vor mehreren Jahren

schon oft genug Gelegenheit, die Richtigkeit der damit erzielten Resultate zu erkennen, worüber bei der Kupferbestimmung nach Weyl's Angabe ein Näheres folgen wird.

Auch für diese Eisenprobe habe ich die folgenden Tabellen berechnet, welche ebenso eingerichtet sind, wie die früher mitgetheilten, und für deren Benutzung weiter nichts zu bemerken ist.

Die Auflösung von Jod in Jodkalium enthalte etwa 0,01 g Jod in 1 cbcm; eine genaue Ermittelung ihres Jodgehaltes ist nicht nöthig. Nachdem das Eisen bei dieser Probe als Oxyd vorhanden sein muss, so muss auch bei der Bestimmung des Gesammteisengehaltes die Erzlösung, wenn Eisenoxydul vorhanden ist, durch Zusatz von Kaliumchlorat und Auskochen des freien Chlors höher oxydirt werden. Selbstverständlich können auch nach dieser Methode beide Oxydationsstufen des Eisens bestimmt werden.

Ein Verfahren der Bestimmung des Magneteisens in Basalten und ähnlichen Gesteinen mittelst Zinnchlorür wurde von F. Mohr in „Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 7, S. 450", angegeben.

Tabelle I.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,5 g Fe	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 50 cbcm Erzlösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen metallischem Eisen in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20,0	6,25	12,50	18,75	25,00	31,25	37,50	43,75	50,00	56,25	62,50
20,1	20	40	60	24,80	00	20	40	49,60	55,80	00
20,2	17	34	51	68	30,85	02	19	36	53	61,70
20,3	15	30	45	60	75	36,90	05	20	35	50
20,4	12	24	36	48	60	72	42,84	48,96	08	20
20,5	08	16	24	32	40	48	56	64	54,72	60,80
20,6	07	14	21	28	35	42	49	56	63	70
20,7	04	08	14	16	20	24	30	32	36	40
20,8	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
20,9	5,98	11,96	17,94	23,92	29,90	35,88	41,86	47,84	53,82	59,80
21,0	96	92	88	84	80	76	72	68	64	60
21,1	92	84	76	68	60	52	44	36	28	20
21,2	89	78	67	56	45	34	23	12	01	58,90
21,3	86	72	58	44	30	16	02	46,88	52,74	60
21,4	84	68	52	36	20	04	40,88	72	56	40
21,5	81	62	43	26	05	34,86	69	48	31	10
21,6	78	56	34	12	28,90	68	46	24	12	57,80
21,7	76	52	28	04	80	56	32	08	51,84	60
21,8	75	50	25	00	75	50	29	00	79	50
21,9	70	40	10	22,80	50	20	39,90	45,60	30	00
22,0	68	36	04	72	40	08	76	44	12	56,80
22,1	65	30	16,95	60	25	33,90	55	20	50,85	50
22,2	63	26	89	52	15	78	41	04	67	30
22,3	60	20	80	40	00	60	20	44,80	40	00
22,4	58	16	74	32	27,90	48	06	64	22	55,80
22,5	55	10	65	20	75	30	38,87	40	49,95	50

Tabelle I.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,5 g Fe	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 50 cbcm Erzlösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen metallischem Eisen in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22,6	5,52	11,04	16,56	22,08	27,60	33,12	38,64	44,16	49,68	55,20
22,7	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
22,8	47	10,94	41	21,88	35	32,82	29	43,76	23	54,70
22,9	45	90	35	80	25	70	15	70	05	50
23,0	42	84	26	68	10	52	37,94	36	48,78	20
23,1	40	80	20	60	00	40	80	20	60	00
23,2	37	74	11	48	26,85	22	59	42,96	33	53,70
23,3	35	70	05	40	70	10	45	80	15	50
23,4	32	64	15,96	28	60	31,92	24	56	47,88	20
23,5	30	60	90	20	50	80	10	40	70	00
23,6	29	58	87	16	45	74	03	32	61	52,90
23,7	27	54	81	08	35	62	36,89	16	43	70
23,8	25	50	75	00	25	50	75	00	25	50
23,9	22	44	66	20,88	10	32	54	41,76	46,98	20
24,0	20	40	60	80	00	20	40	60	80	00
24,1	18	36	54	72	25,90	08	22	44	62	51,80
24,2	16	32	48	64	80	30,96	12	28	44	60
24,3	14	28	42	56	70	84	35,98	12	26	40
24,4	12	24	36	48	60	72	84	40,96	08	20
24,5	10	20	30	40	50	60	70	80	45,90	10
24,6	08	16	24	32	40	48	56	64	72	50,80
24,7	06	12	18	24	30	36	42	48	54	60
24,8	04	08	12	16	20	24	30	32	36	40
24,9	02	04	06	08	10	12	14	16	18	20
25,0	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00

Tabelle II.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,5 g Fe	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 50 cbcm Erzlösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen Eisenoxydul in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20,0	8,03	**16,06**	**24,09**	**32,12**	**40,15**	**48,18**	**56,21**	**64,24**	**72,27**	**80,30**
20,1	**7,96**	**15,92**	**23,88**	**31,84**	**39,80**	**47,75**	**55,72**	**63,68**	**71,64**	**79,60**
20,2	93	86	79	72	65	58	51	64	37	30
20,3	90	80	70	60	50	40	30	20	10	00
20,4	86	72	58	44	30	16	02	**62,88**	**70,74**	**78,60**
20,5	81	62	43	24	05	**46,86**	**54,67**	48	29	10
20,6	80	60	40	20	00	70	60	36	20	00
20,7	76	52	28	04	**38,80**	56	32	08	**69,84**	**77,60**
20,8	71	42	13	**30,84**	55	26	**53,97**	**61,68**	39	10
20,9	68	36	04	72	40	08	76	44	12	**76,80**
21,0	66	32	**22,98**	64	30	**45,96**	62	18	**68,94**	60
21,1	61	22	83	44	05	66	27	**60,88**	49	10
21,2	57	14	71	28	**37,85**	42	**52,99**	56	13	**75,70**
21,3	53	06	59	12	65	08	71	24	**67,77**	30
21,4	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
21,5	49	**14,98**	47	**29,96**	45	**44,94**	43	**59,92**	21	**74,90**
21,6	43	86	29	72	15	58	01	44	**66,87**	30
21,7	40	80	20	60	00	40	**51,80**	20	60	00
21,8	39	78	17	56	**36,95**	34	73	12	51	**73,90**
21,9	32	64	06	28	60	**43,92**	24	**58,56**	**65,88**	20
22,0	30	60	**21,96**	20	50	80	10	40	70	00
22,1	26	52	78	04	30	56	**50,82**	08	34	**72,60**
22,2	23	46	69	**28,92**	15	38	61	**57,84**	07	30
22,3	20	40	60	80	00	20	40	60	**64,80**	00
22,4	17	34	51	68	**35,85**	02	19	36	53	**71,70**
22,5	13	26	39	52	65	**42,78**	**49,91**	04	17	30

Tabelle II.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,5 g Fe	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 50 cbcm Erzlösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen Eisenoxydul in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22,6	7,09	14,18	21,27	28,36	35,45	42,54	49,63	56,72	63,81	70,90
22,7	07	14	21	28	35	42	49	56	63	70
22,8	03	06	09	12	15	18	21	24	27	30
22,9	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
23,0	6,96	13,92	20,88	27,84	34,80	41,76	48,72	55,68	62,64	69,60
23,1	94	88	82	76	70	64	58	52	46	40
23,2	90	80	70	60	50	40	30	20	10	00
23,3	87	74	61	48	35	22	09	54,96	61,83	68,70
23,4	84	68	52	36	20	04	47,88	72	56	40
23,5	81	62	43	24	05	40,86	67	48	29	10
23,6	80	60	40	20	00	80	60	40	20	00
23,7	77	54	31	08	33,85	62	39	16	60,93	67,70
23,8	75	50	25	00	75	50	25	00	75	50
23,9	71	42	13	26,84	55	26	46,97	53,68	39	10
24,0	68	36	04	72	40	08	76	44	12	66,80
24,1	66	32	19,98	64	30	39,96	62	28	59,94	60
24,2	63	26	89	52	15	78	41	04	67	30
24,3	60	20	80	40	00	60	20	52,80	40	00
24,4	58	16	74	32	32,90	48	06	64	22	65,80
24,5	55	10	65	20	75	30	45,85	40	58,95	50
24,6	53	06	59	12	66	18	71	24	77	30
24,7	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
24,8	47	12,94	41	25,88	35	38,82	29	51,76	23	64,70
24,9	45	90	35	80	25	70	15	60	05	50
25,0	42	84	26	68	10	52	44,94	36	57,78	20

Tabelle III.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,5 g Fe	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 50 cbcm Erzlösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen Eisenoxyd in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20,0	8,92	17,84	26,76	35,68	44,60	53,52	62,44	71,36	80,28	89,20
20,1	85	70	55	40	25	10	61,95	70,80	79,65	88,50
20,2	80	60	40	20	00	52,80	60	40	20	00
20,3	78	56	34	12	43,90	68	46	24	02	87,80
20,4	74	48	22	34,96	70	44	18	69,92	78,66	40
20,5	68	36	04	72	40	08	60,76	44	12	86,80
20,6	67	34	01	68	35	02	66	36	03	70
20,7	62	24	25,86	48	10	51,72	34	68,96	77,58	20
20,8	57	14	71	28	42,85	42	00	56	13	85,70
20,9	54	08	62	16	70	24	59,78	32	76,86	40
21,0	51	02	53	04	57	06	57	08	61	10
21,1	45	16,90	35	33,80	25	50,70	15	67,60	05	84,50
21,2	41	82	23	64	05	46	58,87	28	75,69	10
21,3	36	72	08	44	41,80	16	52	66,88	22	83,60
21,4	34	68	02	36	70	04	38	72	06	40
21,5	30	60	24,90	20	50	49,80	10	40	74,70	00
21,6	25	50	75	00	25	50	57,75	00	25	82,50
21,7	22	44	66	32,88	10	32	54	65,76	73,98	20
21,8	21	42	63	84	05	26	47	68	80	10
21,9	14	28	42	56	40,70	48,84	56,98	12	26	81,40
22,0	11	22	33	44	55	66	77	64,88	72,99	10
22,1	07	14	21	28	35	42	49	56	63	80,70
22,2	04	08	12	16	20	24	28	32	36	40
22,3	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
22,4	7,96	15,92	23,88	31,84	39,80	47,76	55,72	63,68	71,64	79,60
22,5	92	84	76	68	60	52	44	36	28	20

Tabelle III.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,5 g Fe	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 50 cbcm Erzlösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen Eisenoxyd in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22,6	7,88	15,76	23,64	31,52	39,40	47,28	55,16	63,04	70,92	78,80
22,7	85	70	55	40	25	10	54,95	62,80	65	50
22,8	81	62	43	24	15	46,86	67	48	39	10
22,9	78	56	34	12	38,90	68	46	24	02	77,80
23,0	74	48	22	30,96	70	44	18	61,92	69,66	40
23,1	71	42	13	84	55	26	53,97	68	39	10
23,2	67	34	01	68	35	02	69	36	03	76,70
23,3	64	28	22,92	56	20	45,84	48	12	68,76	40
23,4	60	20	80	40	00	60	20	60,80	40	00
23,5	57	14	71	28	37,85	42	52,98	56	13	75,70
23,6	55	10	65	20	75	30	85	40	67,95	50
23,7	52	04	56	12	60	12	68	24	72	20
23,8	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
23,9	45	14,90	35	29,80	25	44,70	15	59,60	05	74,50
24,0	42	84	26	68	10	52	51,94	36	66,78	20
24,1	40	80	20	60	00	40	80	20	60	00
24,2	37	74	11	48	36,85	22	59	58,96	33	73,70
24,3	34	68	02	36	70	04	38	72	06	40
24,4	31	62	21,93	24	55	43,86	17	48	65,79	10
24,5	28	56	84	12	40	68	50,96	24	52	72,80
24,6	25	50	75	00	25	50	75	00	25	50
24,7	22	44	66	28,88	10	32	54	57,76	64,98	20
24,8	20	40	60	80	00	20	40	60	80	00
24,9	17	34	51	68	35,85	02	19	36	53	71,70
25,0	14	28	42	56	70	42,84	49,98	12	26	40

4) Eisenbestimmung durch Kupferchlorür. Diese von Winkler[1]) angegebene Methode beruht auf der sofortigen Reduction der Eisenoxydsalze bei allen Temperaturen durch Kupferchlorür, wobei die gelbe Farbe der Lösung abnimmt und bläulich wird:

$$2\,CuCl + Fe_2Cl_6 = 2\,CuCl_2 + 2\,FeCl_2.$$

Da die Endreaction aber undeutlich wird, so benutzt man Rhodankalium als Indicator, wobei das Entfärben der Lösung bis zur Farblosigkeit deutlich erkennbar werden soll, und ein geringer Ueberschuss von Rhodankalium eine weisse Trübung von Kupferrhodanür erzeugt.

Hoch und Clemm[2]) haben aber gefunden, dass die beiden Erscheinungen, welche als Indicatoren für die Beendigung der Reduction des Eisenchlorids dienen sollen, nicht gleichzeitig auftreten, und der Verbrauch an Kupferchlorür bei gleichem Eisengehalte mit der Verdünnung der Flüssigkeit steigt, ausserdem bei vermehrtem Rhodankaliumzusatz abnimmt, demnach die durch diese Probe gewonnenen Resultate nicht übereinstimmen, und nur dann brauchbar werden, wenn bei der Titrestellung und Titrirung der Probe unter ganz gleichen Verhältnissen (gleiche Mengen Flüssigkeit und Säure zum Ansäuern sowie Rhodansalzlösung) auf Trübung der Probelösung als Endreaction gearbeitet wird. Der Hauptnachtheil jedoch, welcher diese Probe begleitet, ist die allzu rasche Veränderlichkeit der Kupferchlorürlösung.

Weitere Methoden der maassanalytischen Eisenbestimmung wurden angegeben von:

Kremers[3]), Reduction des Eisens als Oxyd in essigsaurer Lösung durch unterschwefligsaures Natron, Prüfung mit Rhodankalium und Zurücktitriren zu viel zugesetzten Reductionsmittels mit Jodlösung und Stärke.

Mittenzwei[4]), Bestimmung des Eisens in Form von Oxydul durch Messen des zu seiner Oxydation nöthigen Volumens Sauerstoff.

Colorimetrische Eisenprobe. Von Morell[5]) wurde eine colorimetrische Eisenbestimmung angegeben; da dieselbe aber nur ganze Procente mit einiger Genauigkeit angibt, kann sie wohl zur beiläufigen Ermittelung und Unterscheidung reicherer und ärmerer Erze, aber nicht zu Haltsbestimmungen dienen. Diese Methode beruht auf der durch freigemachtes Jod erzeugten Färbung bei der Reduction von Eisenchlorid durch Jod.

---

[1]) Fresenius, Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 4, S. 423. Erdmann's Journ., Bd. 95, S. 417.

[2]) Ebenda, Bd. 5, S. 325.

[3]) Ebenda, Bd. 1, S. 214. Erdmann's Journal, Bd. 84, S. 339.

[4]) Ebenda, Bd. 3, S. 371.

[5]) Ebenda, Bd. 14, S. 390. Stummer's Ingenieur, Bd. 4, S. 261.

Eine ähnliche Probe mit Benutzung von Rhodankalium als färbende Substanz wurde von Herapath angegeben und von Ragsky vervollständigt, führt aber nicht zu besseren Resultaten, wie die vorstehende.

Gewichtsanalytische Probe.

Eisenprobe von Fuchs. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft der verdünnten (chemisch reinen) Salzsäure, bei Luftabschluss Kupfer nicht aufzulösen; wenn aber Kupfer mit einer Lösung von Eisenchlorid zusammengebracht wird, so wird das Kupfer zu Kupferchlorür gelöst, wobei gleichzeitig das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt wird:

$$Fe_2Cl_6 + 2\,Cu = 2\,FeCl_2 + 2\,CuCl.$$

Es entsprechen demnach 2 Atome Kupfer 2 Atomen Eisen in 1 Atom Eisenoxyd; hienach verhalten sich das einfache Atomgewicht des Kupfers zu dem einfachen Atomgewicht des Eisens, wie die aufgelöste Kupfermenge $m : x$, d. h.

$$63{,}4 : 56 = m : x, \text{ und } x = \text{metallisches Eisen},$$

oder: es verhält sich das doppelte Atomgewicht des Kupfers zu dem einfachen Atomgewicht des Eisenoxydes, wie die aufgelöste Kupfermenge m zu y, also:

$$126{,}8 : 112 = m : y, \text{ und } y = \text{Eisenoxyd}.$$

Eisenerze und andere Substanzen, welche nach der Fuchs'schen Probe auf ihren Eisengehalt geprüft werden sollen, dürfen keine Arsensäure, keine Titansäure und keine höheren Oxydationsstufen des Mangans enthalten, weil dieselben sämmtlich, wie das Eisenoxyd, durch Kupfer reducirt werden, daher der Kupferverlust grösser wird, als dem vorhandenen Eisenoxyd entspricht; die unter solchen Umständen erhaltenen Resultate fallen zu hoch aus.

Es bedarf diese Eisenprobe viel Zeit zu ihrer Ausführung, besonders das Kochen der Lösung mit Kupfer muss lange fortgesetzt werden, und ich habe nur dann annähernd richtige Resultate erhalten, wenn ich kleinere Mengen Substanz in Untersuchung nahm [1]).

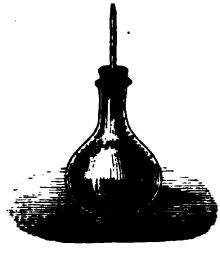
Ausführung der Probe. 2 bis 3 g fein geriebenes und getrocknetes Erz werden in einem Kolben von etwa 300 cbcm Inhalt, dessen Hals durch einen Kork verschlossen ist, durch welchen ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr gesteckt ist (Fig. 111), mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Da der Theorie zufolge das Eisen als Oxyd sich in

---

[1]) Löwe (Erdmann's Journal, Bd. 61, S. 127), König (Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 158, S. 70) und andere erhielten zufriedenstellende Resultate.

Lösung befinden muss, so werden zur höheren Oxydation des etwa als Oxydul sich gelöst befindenden Eisens einige Körnchen Kaliumchlorat vorsichtig hinzugegeben, sobald das Erz aufgeschlossen ist, und durch Kochen alles freie Chlor aus der Lösung ausgetrieben; sodann trägt man, wenn nöthig, Salzsäure nach, füllt den Kolben bis zur Hälfte mit heissem Wasser und erhitzt zum Kochen. Sobald die Flüssigkeit siedet, bringt man ein Stück genau abgewogenes und blank gescheuertes Kupferblech rasch in den Kolben, schliesst schnell, und kocht weiter; das Gewicht des Kupferblechs betrage etwa 10 bis 12 g. Das Kupfer muss stets ganz von der siedenden Flüssigkeit bedeckt erhalten werden, und das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis die anfangs gelbe Flüssigkeit immer lichter, dann grün und endlich farblos oder schwach blaugrün gefärbt erscheint, welche Farbenveränderung den Eintritt der völligen Reduction des Eisenoxyds (Eisenchlorids) zu Eisenoxydul anzeigt. Sollte während des Kochens zu viel Flüssigkeit verdampfen, und man befürchten müssen, dass das Kupfer etwa von der Lösung nicht bedeckt bleibe, so wird kochend heisse Salzsäure nachgetragen; von dem Kaliumchlorat darf man nur wenig zur Oxydation nehmen, da bei dem Zusatz desselben ein starkes Aufschäumen stattfindet und leicht zu Verlusten führen könnte.

Fig. 111.



Das Kupfer hat während des Kochens einen dem vorhandenen Eisenoxyd entsprechenden Theil seines früheren Gewichts verloren; nachdem die Lösung farblos geworden ist oder der schwache Stich ins Blaugrüne sich nicht mehr ändert oder verliert, wird der Kolben mit heissem Wasser angefüllt, über einer Porcellanschale umgekippt, das in die Schale gefallene Kupfer mit reinem Wasser mehrmal ausgewaschen und der schwarze Ueberzug darauf durch schwaches Reiben zwischen den Fingern weggewischt. Das Kupfer wird sodann zuerst zwischen Fliesspapier, hierauf in einem Wasserbad getrocknet, und aus dem Gewichtsverlust (m) der Gehalt an Eisen oder Eisenoxyd berechnet.

Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd. Um in Eisenerzen das quantitative Verhältniss beider Oxydationsstufen des Eisens festzustellen, ist es ebenfalls nothwendig, zwei Proben vorzunehmen. Die eine davon wird ganz in der eben beschriebenen Art ausgeführt, und so der gesammte Eisengehalt der Probesubstanz ermittelt; die andere Probe wird ohne Zusatz von Kaliumchlorat vorgenommen, so dass man durch die letztere nur den Gehalt des als Oxyd vorhandenen Eisens erfährt, der Kupferverlust bei dieser zweiten Probe demnach geringer ausfällt, als bei der anderen. Man berechnet aus beiden Proben den Gehalt an metallischem Eisen, und die Differenz dieser beiden Berechnungen entspricht jenem Eisengehalt, welcher als Oxydul gegenwärtig

war. Es bleibt nur noch übrig, die beiden gefundenen Eisenmengen auf die entsprechenden Oxydationsstufen zu berechnen, wozu für die Oxydulberechnung der Factor $\frac{9}{7}$, für die Oxydberechnung der Factor $\frac{10}{7}$ dient.

Alle bis jetzt behandelten Methoden der Eisengehaltsbestimmungen, sowie auch alle folgenden Probirmethoden auf die übrigen Metalle sind jedoch nur insofern genügend, als sie den Gehalt des wesentlichsten, des auszubringenden Bestandtheils angeben, doch über die Natur des Erzes etc. keinerlei Aufschluss gewähren. Die Zusammensetzung eines Erzes aber genau zu kennen, ist für die richtige Leitung des Hüttenbetriebes durchaus nothwendig, und die Kenntniss hierüber gibt nur eine vollständige chemische Analyse, deren Mittheilung hier jedoch ausserhalb des Rahmens dieses Buches fällt.

Untersuchung des Eisens.

Die Untersuchung der Metalle selbst wurde bisher in den Lehr- und Hilfsbüchern über Probirkunde nicht behandelt, und als in das Feld der analytischen Chemie gehörig betrachtet. Es tritt aber stets häufiger an den Probirer die Aufgabe heran, auch derartige Untersuchungen vorzunehmen, wobei es sich hauptsächlich immer darum handelt, die in einem Metall enthaltenen fremden Beimengungen, insofern als diese schädliche Wirkungen auf die Eigenschaften der Metalle äussern, zu kennen, um auch hieraus Schlüsse für die Behandlung der Rohmaterialien zu ziehen und ein Handelsproduct von der gewünschten Qualität darzustellen. Ich selbst nehme auf diesen Umstand in meinen Collegien Rücksicht, und ich glaube durch Mittheilung der einschlägigen Methoden hier nur einem immer mehr hervortretenden Bedürfniss entsprochen zu haben; die analytischen Lehrbücher behandeln eben diesen Gegenstand, die docimastischen dagegen nicht, und doch hat der Metallurge hieran das höchste und nächste Interesse. In soweit also zu den einzelnen Bestimmungen erprobte Verfahrensarten bekannt und in Uebung sind, habe ich dieselben hier auch aufgenommen, und auch das Verfahren für die qualitativen Prüfungen der Metalle angegeben.

Die fast in jeder Eisensorte vorkommenden, die Beschaffenheit des Eisens wesentlich beeinflussenden Beimengungen sind: Kohlenstoff, Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan, seltener finden sich, aber wegen ihres schädlichen Einflusses ebenso wichtig sind, Kupfer und Arsen.

Der Kohlenstoff findet sich in dem Eisen in zweierlei Art der Verbindung, als Graphit oder freier, und als chemisch gebundener Kohlenstoff; man bestimmt diese beiden, indem man einmal den ge-

sammten Kohlenstoffgehalt ermittelt, das andere Mal nur den freien Kohlenstoff; wo sich dann die Menge des chemisch gebundenen Kohlenstoffs aus der Differenz beider Bestimmungen ergibt.

Bestimmung des Graphits. Man wägt 3 bis 5 g des zerkleinten Probematerials genau ab, übergiesst dasselbe in einem Becherglase mit verdünnter Salzsäure und digerirt in mässiger Wärme, bis sich keine Gase mehr entwickeln; hierauf verdünnt man, lässt absetzen, decantirt die klare überstehende Lösung so weit als möglich vorsichtig ab, digerirt dann den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, decantirt mit gleicher Vorsicht, wie vorhin, filtrirt über Asbest ab, und kocht den Rückstand schliesslich mit Kalilauge, worauf man wieder absetzen lässt, decantirt, verdünnt und endlich über Asbest oder Glaswolle filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wird zuerst mit heissem Wasser, dann mit concentrirter Salzsäure, hierauf mit Alkohol und endlich mit Aether gewaschen, hierauf scharf getrocknet und in einem Platin- oder Procellanschiffchen nach Art der organischen Elementaranalyse im Sauerstoffstrome verbrannt.

Neueren Untersuchungen zufolge enthält auch der ungehärtete Stahl Graphit, nicht nur das Roheisen.

Rieman [1]) fand, dass, wenn man ungehärteten Stahl in Stücken ohne Erwärmen langsam löst, ein kohliger Rückstand verbleibt, welcher durch Kochen nicht mehr verschwindet, und reiner Kohlenstoff mit einer Spur Silicium zu sein scheint. Dasselbe fand Caron. Gehärteter Stahl hinterlässt keinen Rückstand.

Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs. Man wägt abermals 5 g des Probengutes, das gröblich zerkleint wurde, ab, bringt die Probe in ein Becherglas und übergiesst darin mit einer concentrirten Lösung von Chlorkupfer-Chlornatrium; dieses Salz krystallisirt leicht, kann leicht in neutralem Zustande erhalten werden, und bei der Lösung entweichen weder Kohlenstoffverbindungen, noch wird es nöthig, zur Lösung des ausgeschiedenen Kupfers Salzsäure zuzusetzen, da bei Anwendung einer grösseren Menge von concentrirter Lösung dieses Doppelsalzes und in der Wärme häufig gar kein metallisches Kupfer ausgeschieden, sondern sogleich Kupferchlorür gebildet wird, welches als Doppelsalz in Lösung bleibt, und kann man, um die Bildung dieses Doppelsalzes zu befördern, etwas Kochsalzlösung zufügen.

M. Creath [2]) empfiehlt das Doppelsalz Chlorkupfer-Chlorammonium, welches energischer wirkt, so dass die Lösung des Eisens rascher erfolgt, was ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann, obwohl die Lösung nicht gar so schnell erfolgt, als angegeben wird; doch sind 5 g Eisen darin binnen vier Stunden gelöst, während die Digestion sonst einen Tag und noch mehr Zeit in Anspruch nimmt.

---

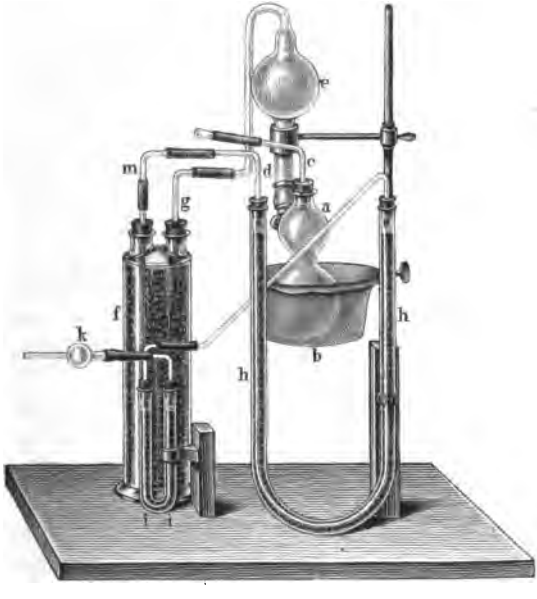
[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 4, S. 159.
[2]) Dingler's Journal, Bd. 225, S. 369.

Nach beendeter Lösung lässt man absetzen, filtrirt über Glaswolle, wäscht genau in der vorhin angegebenen Weise, und stellt zum Trocknen; der trockene Rückstand wird dann im Sauerstoffstrome verbrannt.

Man kann das Eisen auch direct in das Schiffchen bringen und im Sauerstoffgase verbrennen, nur muss dasselbe dann vorher auf das Feinste zerkleint und gesiebt sein, was sich aber nicht bei allen Eisensorten thun lässt. Ist das zu untersuchende Eisen schwefelhaltig, so bildet sich bei der Verbrennung auch schweflige und Schwefelsäure, welche mit dem kohlensauren Gase entweicht, und von der Kalilauge ebenfalls absorbirt wird; in einem solchen Fall bringt man unmittelbar hinter dem Verbrennungsrohr ein U-förmiges Röhrchen an, das mit Glasstückchen gefüllt ist, welche man mit einer Lösung von Chromsäure befeuchtet hat, woran sich dann erst das Chlorcalciumrohr, und an dieses der gewogene Kaliapparat etc. anschliessen.

Ullgreen[1]) gibt die folgende Methode zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs an: Man digerirt 2 g Probelösung in Form von Pulver oder als Bohrspäne in einem Becherglase bei gelinder Wärme und unter Umrühren mit 10 g Kupfervitriol und 50 g Wasser, decantirt nach erfolgter Lösung des Eisens vorsichtig ab, und spült den Rest in einen

Fig. 112.



[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 2, S. 430.

Kochkolben mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit 25 cbcm nicht übersteigt. Man setzt nun 40 bis 50 ccm concentrirte Schwefelsäure zu, fügt nach dem Erkalten 8 g krystallisirte Chromsäure dazu, schliesst den Kolben, bringt ihn mit dem Apparate (Fig. 112) in Verbindung, und erhitzt, bis das Gemisch überzusteigen droht, worauf man die Temperatur etwas erniedrigt und gleichmässig erhält, so lange die Gasentwickelung lebhaft fortgeht; man erhöht dieselbe erst dann, sobald sie abnimmt und in dem Kühlrohr *e* weisse Dämpfe aufzusteigen beginnen, worauf man das Kochen fortsetzt, bis die Gasentwickelung nur noch schwach ist. Jetzt verbindet man das Glasrohr *k* mit einem Aspirator und öffnet den Hahn ein wenig, ehe man *c* mit dem Kalirohr verbindet; dann öffnet man den Hahn des Aspirators etwas mehr, so dass pro Secunde etwa zwei Luftblasen durch die Flüssigkeit in *a* dringen, und nach Ablaufen von 5 bis 6 Liter Wasser ist alle Kohlensäure in das Kalirohr überführt, welches man nach dem Erkalten wägt, aber nochmal an seinen Platz zurückbringt, und neuerdings von Kohlensäure befreite Luft durchsaugt, dann wieder wägt, um zu sehen, ob keine Gewichtszunahme stattfindet.

Von organischen Substanzen genügt 1 g zur Probe, wozu man 16,6 g krystallisirte Chromsäure und 25 ccm Schwefelsäure verwendet; man kann nach dieser Methode aber nur den Gesammtkohlenstoff bestimmen.

Der zu diesem Versuche nöthige Apparat ist in Fig. 112 dargestellt. Der Kochkolben *a* von 150 ccm Inhalt steht in einem Drahtkorb *b*; an das Rohr *c* ist ein Stückchen Kautschukschlauch angesetzt, und dieses während der Operation mittelst eines eingesteckten Glasstabes geschlossen, nach Beendigung des Versuchs wird an die Stelle des Glasstabes ein Kaliapparat angesetzt, um die durchgesogene Luft von Kohlensäure zu reinigen. *e* ist ein an *d* angesetztes Kugelrohr von 70 bis 80 ccm Inhalt und dient zur Condensation des grössten Theiles von Wasserdampf; *f* ist ein Glascylinder von $^1/_4$ Liter Inhalt, und enthält mit Schwefelsäure getränkten und damit erhitzten Bimsstein. Das Rohr *g* mündet in *f* unter dem Stopfen aus, das Rohr *m* dagegen reicht bis nahe zum Boden, *h* ist ein Chlorcalciumrohr von 0,6 m Länge, *i* das gewogene mit Kalibimsstein gefüllte Absorptionsrohr, das während der Operation mit einem schützenden Kalirohr *k* verbunden ist.

Den kalihaltenden Bimsstein erhält man, wenn man 1 Theil Kalihydroxyd in 3 bis 4 Theilen Wasser löst, die Lauge in einem eisernen Gefässe etwas über 100° C. erwärmt, und so viel Bimssteinstückchen einträgt, bis das Ganze eine beinahe trockene Masse bildet, dann die Masse noch heiss in ein wohl verschlossenes Glas schüttet und darin so lange schüttelt, bis die Stücke lose bleiben und nicht mehr an einander kleben. Der Kalibimsstein wird noch warm in das Rohr *i* eingefüllt.

An diese Methode schliesst sich das von Wöhler angegebene Verfahren der Kohlenstoffbestimmung in Eisensorten an, nach welchem das Eisen zuerst durch Chlorgas zersetzt wird, das man vorher in Wasser gewaschen hat, und behufs Trocknung durch ein Rohr streichen

lässt, welches mit in Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen gefüllt ist. Nachdem alles Eisenchlorid verflüchtigt ist, bleibt die Kohle vollständig zurück, welche dann im Sauerstoffstrome verbrannt wird.

Nach diesem Verfahren ist der Versuch in 2 bis 3 Stunden beendigt, und man hat den Vortheil, kein allzufein zerkleintes Eisen zur Probe nehmen zu müssen. Man bringt eine genau gewogene Menge, etwa 5 g, des zu prüfenden Eisens in ein Porcellanschiffchen, das in ein beiläufig 90 cm langes Verbrennungsrohr so weit eingeschoben wird, dass es etwa 2 cm vom vorderen Ende entfernt liegt; man leitet nun das Chlorgas in das Glasrohr, welches in einen Verbrennungsofen gelegt, und an der Stelle, wo sich das Schiffchen befindet und etwas hinter diesem bis zu dunkler Rothgluth erhitzt wird, und lässt das überschüssige Chlorgas in einem hinter demselben angesetzten, Kalilauge enthaltenden Apparat absorbiren. Sodann leitet man, wenn kein Eisenchlorid mehr sich verflüchtigt einen Strom trockener Luft hindurch, bis das Schiffchen erkaltet ist, und bringt dasselbe dann in den Verbrennungsapparat.

Zersetzung des Eisens mit Quecksilberchlorid. Nach Boussingault[1]) wird das in Form von Pulver oder Drehspänen (allzugrosse Verkleinerung ist nicht nothwendig) zur Probe eingewogene Eisen mit dem 15-fachen Gewicht Quecksilberchlorid gemengt und sofort mit soviel Wasser gemischt, dass ein dünner Brei entsteht, welchen man $^1/_2$ Stunde lang in einem Achatmörser zusammenreibt, sodann verdünnt, in ein Becherglas spült, und eine Stunde lang bei 80 bis 100° C. digerirt, endlich abfiltrirt und mit heissem Wasser wäscht. Das Quecksilberchlorür wird hierauf in einem Luftbad getrocknet, in ein Platinschiffchen gebracht, dieses sammt Inhalt in ein Glasrohr eingeschoben, durch welches man Wasserstoffgas hindurchleitet, und darin nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt. Das Quecksilberchlorür verflüchtigt sich unzersetzt; nach dem Erkalten wird das Schiffchen gewogen. Die aus weissem Roheisen, Stabeisen oder Stahl herrührende Kohle entzündet sich sehr leicht, sie ist voluminös und verbrennt wie Zunder; man bringt das Schiffchen nun in den Verbrennungsapparat und wägt es nach geschehener Verbrennung und Erkalten wieder. Die Differenz der beiden Wägungen des Schiffchens, anderntheils die Gewichtszunahme des Kaliapparates nach geschehener Verbrennung geben die Kohlenstoffmenge des untersuchten Eisens an.

Ryder[2]) benutzt zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen den Magnetismus, und beobachtet die Ablenkung, welche derselbe nach erfolgter Magnetisirung an einem in der citirten Abhandlung näher beschriebenen Indicator hervorruft. Durch Vergleichung dieser Ablenkungen, welche Normaleisenstücke von bekanntem Kohlenstoffgehalt nach

---

[1]) Comptes rendu, T. 66, p. 873. Dingler's Journal, Bd. 189, S. 120. Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 8, S. 506.

[2]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1877, S. 58.

gleicher Behandlung bewirken, soll der Kohlenstoffgehalt des Eisens ermittelt werden können.

Weyl[1]) hat ein elektrolytisches Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisensorten angegeben, das sich für Untersuchung ganzer Stücke eignet, und die Kohle in derselben Form zurücklässt, welche das Eisenstück vor der Untersuchung hatte; nach Rinmann[2]) soll jedoch diese Methode ungenaue Resultate liefern.

Bestimmung des chemisch gebundenen (amorphen) Kohlenstoffs. Die Lösungen des Eisens in Salpetersäure werden durch den chemisch gebundenen Kohlenstoff desselben eigenthümlich braun gefärbt, und dieses Verhalten wurde von Eggertz benutzt, um hierauf eine colorimetrische Probe zur Ermittelung des chemisch gebundenen Kohlenstoffs zu gründen. Die Methode hat den Vortheil, dass man in verhältnissmässig kurzer Zeit zu einem Resultat gelangen, und mehrere Proben zugleich in derselben Zeit ausführen kann; auch erhält man durch dieselben für die Praxis vollkommen befriedigende Angaben.

Je mehr chemisch gebundenen Kohlenstoff ein Eisen enthält, um so dunkler gefärbt ist die salpetersaure Lösung desselben, und beruht die Probe auf der Annahme, dass gleiche Volumina gleich gefärbter Flüssigkeiten auch gleiche Mengen chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten. Je geringer die Hälte an Kohlenstoff sind, um so genauer wird die Probe, doch ist ein Gehalt unter 0,15 Proc. Kohlenstoff nicht mehr bestimmbar, daher für weichere Eisensorten, wie weiches Stabeisen, diese Probe nicht mehr anwendbar ist. Dieselbe eignet sich deshalb vorzüglich für Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl und den härteren Sorten des Stabeisens, und findet die meiste Verwendung bei den diesbetreffenden Untersuchungen des Bessemerstahls.

Für die Ausführung dieser Probe ist es nothwendig, zur Vergleichung der Farbenintensitäten eine Normallösung zu besitzen, deren Kohlenstoffgehalt in einem bestimmten Volumen bekannt ist; zu diesem Behufe ermittelt man den Kohlenstoffgehalt in einer Stahlsorte durch Verbrennung im Sauerstoffgase, und wägt von demselben in Form feinster gesiebter Feilspäne auf einer empfindlichen Wage 0,1 g scharf ein. Man bringt die abgewogene Menge in eine Eprouvette, in welche man vorher 2 bis 5 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht mittelst einer Pipette eingefüllt hat, und stellt das Röhrchen, wenn die erste Einwirkung vorüber ist, in ein Wasserbad, worin man bei einer 80° C. nicht überschreitenden Temperatur die Probe binnen 2 bis 3 Stunden löst. Nach Aufhören jeder Gasentwickelung stellt man das Proberohr in ein Gefäss mit kaltem Wasser, lässt abkühlen und filtrirt, wenn sich etwas Grafit abgeschieden haben sollte, in eine graduirte Bürette ab, worin

---

[1]) Ztschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1861, S. 224. Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 112 und 250.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 3, S. 336.

man die Lösung nun soweit mit destillirtem Wasser verdünnt, dass jeder Cubikcentimeter 0,1 Proc. Kohlenstoff entspricht, d. h. man verdünnt auf so viel Cubikcentimeter, als das Probematerial Zehntel Procente an Kohlenstoff enthielt. Je mehr Kohlenstoff die Probe enthält, desto mehr Säure ist zur Lösung derselben nothwendig.

Die so erhaltene Normallösung soll nun aufbewahrt werden; dieselbe ist aber nicht haltbar, sondern wird mit der Zeit, meist schon nach 24 Stunden blässer, welche Farbenveränderung hauptsächlich durch das Licht bewirkt wird, aber selbst im Dunkeln aufbewahrte Normallösungen verlieren sehr bald an Farbenintensität, wodurch dieselben für weitere Bestimmungen unbrauchbar werden. Man hat deshalb die Herstellung von Normallösungen aus caramelisirtem Zucker empfohlen, den man in mit Wasser verdünntem Alkohol löst, auf den entsprechenden Farbenton bringt, und in zugeschmolzenen Glasröhren aufhebt, worin sich die Zuckerlösung längere Zeit constant erhält. Morell [1]) verwendet statt der gefärbten Normalflüssigkeiten das durch Silberoxyd bräunlich gelb gefärbte Glas, und ist die richtige Färbung nicht direct zu finden, so überstreicht er die eine Seite so oft mit Carminlösung, bis der gewünschte Farbenton hervortritt.

Es ist jedoch für alle Fälle am besten, jedesmal gleichzeitig mit der Normallösung die Probelösung oder eventuell mehrere der letzteren herzustellen, weil dann beide unter ganz gleichen Umständen erzeugt und so am besten zur Vergleichung unter einander dienlich sind; frisch bereitete Lösungen sind hinsichtlich des ihnen eigenthümlichen Farbentons die richtigsten, nur hat man zu beachten, dass die zur völligen Lösung angewendeten Temperaturen dieselben seien, wozu man am geeignetsten dasselbe Wasserbad benutzt und die schon angegebene Temperatur von 80° C. nicht überschreitet, weil bei höherer Temperatur die Flüssigkeiten blässer, bei niederer Temperatur aber dunkler werden, und dass man zur Lösung absolut von Chlor freie Salpetersäure verwendet, weil sich sonst Eisenchlorid bildet, das der Lösung einen gelben Farbenton ertheilt.

Man bringt nun die Lösungen in vollkommen gleiche genau getheilte Messröhren von farblosem Glase, verdünnt zuerst die Normallösung in der vorhin angegebenen Weise, und dann die Probelösungen so weit, dass sie mit der Normallösung einen ganz gleichen Farbenton zeigen; die abzulesenden Cubikcentimeter Probelösung entsprechen dann ebenso viel Zehntel, die Zehntel Cubikcentimeter ebenso viel Hunderteln Procenten Kohlenstoff in den untersuchten Eisensorten. Das Ablesen der Flüssigkeitsmengen in den Büretten muss genau geschehen und auf die Zehntel Cubikcentimeter Rücksicht genommen werden.

Man wägt von dem Probematerial ebenso viel ein, wie von dem Normalstahl, aus dem man die Normallösung bereitet, doch geben höhere, über 1,5 Proc. betragende Kohlenstoffgehalte keinen rein braunen Farben-

[1]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1875, S. 230.

ton, welcher schwerer vergleichbar ist und die Probe ungenauer macht. Es ist gut, sich drei Normallösungen zu bereiten, nämlich eine mit 0,4, eine mit 0,8 und eine mit 1,25 Proc. Kohlenstoff, weil ein ungleich hartes Material verschiedene Farbenüancen hervorruft; weicher Stahl gibt einen grünlichen, mittelharter einen gelbgrünen und harter Stahl einen braunrothen Farbenton. Zur Vermeidung des grünlichen Farbentons kohlenstoffarmer Stahlsorten empfiehlt J. v. Ehrenwerth [1]) zu dem fein gefeilten Pulver nur wenige Tropfen Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht zuzusetzen, das Aufschäumen abzuwarten, und dieses tropfenweise Zusetzen so lange zu wiederholen, bis kein Aufschäumen mehr eintritt. Man setzt nur so viel Säure zu, bis der Boden der Eprouvette damit bedeckt ist (etwa $^1/_2$ ccm), dann erst stellt man in 80° C. warmes Wasser, und setzt nach Bedarf Säure zu bis zu völliger Lösung, worauf man, wie früher angegeben, verfährt.

Die Unhaltbarkeit der Normallösungen veranlasste Britton [2]), diese Probe dahin abzuändern, dass aus Alkohol, Wasser und gebranntem Kaffee bereitete Flüssigkeiten zur Vergleichung genommen werden, welche in zugeschmolzenen Glasröhren von derselben Weite und Wandstärke aufbewahrt werden, wie die Messröhren, und deren erste einem Kohlenstoffgehalt von 0,02 Proc. Kohlenstoff, jede folgende immer um ebenso viel mehr, und die dunkelste 0,3 Proc. Kohlenstoff entspricht, so dass man sechszehn Vergleichungsröhren erhält.

Resultiren nach der Eggertz'schen Methode blässere Lösungen, als die Normallösung, ist also der Kohlenstoffgehalt der untersuchten Probe geringer, als jener des Normalstahls, so verdünnt man die Normallösung auf das doppelte Volum, so dass jeder Cubikcentimeter derselben nur 0,05 Proc. Kohlenstoff entspricht, und stellt die Probelösung auf den gleichen Farbenton. Die Kohlenstoffgehalte werden bis auf Hundertel Procente genau angegeben.

Im eisenhüttenmännischen Laboratorium des Franklin-Instituts zu Philadelphia wird diese Probe folgends ausgeführt [3]). Man digerirt 1 g des fein vertheilten Materials 15 bis 20 Minuten mit 10 ccm chlorfreier, etwas stärkerer Salpetersäure als von 1,2 specif. Gewicht in einer etwa 30 mm weiten und 250 mm langen Proberöhre, bringt die Lösung in ein Becherglas, digerirt den Rückstand mit neuen 5 ccm derselben Säure bis zur völligen Lösung, vereinigt beide Lösungen, und filtrirt in ein genau getheiltes Proberohr, worin der Farbenton mit den oben angegebenen, aus Alkohol, Wasser und gebranntem Kaffee bereiteten Normalflüssigkeiten verglichen wird. Die Vergleichungsröhren stehen in einem Stativ zwischen Holzleisten, welche zwischen je zwei Vergleichungs-

---

[1]) Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, Bd. 22, S. 142.

[2]) Dingler's Journal, Bd. 197, S. 501. Berg- und Hüttenmännische Zeitg. 1870, S. 386 und 1873, S. 17.

[3]) Dingler's Journal, Bd. 197, S. 501.

röhren Oeffnungen haben, um die Proberöhren dazwischen stellen und diejenige Normallösung aufsuchen zu können, mit welcher die Probelösung am nächsten übereinstimmt. Bei höherem Kohlenstoffgehalt des Probematerials wird nur 0,5 g oder noch weniger, bei geringeren Kohlenstoffgehalten 2 g von der Probesubstanz aufgelöst.

Zu Seraing [1]) in Belgien werden zwei Proben fein gefeilten Stahls zu je 0,2 g gleichzeitig mit Normalstahlsorten von 0,61 und 0,63 Proc. Kohlenstoff in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, sämmtlich in demselben Wasserbade bei 80° C. Temperatur gelöst, und die Normallösungen mit den in Messröhren gebrachten Probelösungen verglichen, beziehentlich letztere so weit verdünnt, bis die Farbennüancen übereinstimmen. Die Volumina sind den Kohlenstoffmengen proportional. Grössere Differenzen als 0,03 Proc. werden nicht tolerirt, und die Proben eventuell wiederholt. Die Probe nimmt zwei Stunden Zeit in Anspruch.

Bestimmung des Siliciums. Man digerirt eine gewogene Menge der Probesubstanz mit Kupferchlorid oder Chlorkupfer-Chlornatrium, wie früher, filtrirt nach erfolgter Lösung ab, wäscht gut aus, trocknet und glüht stark bei Luftzutritt; der Rückstand wird mit dem fünffachen Gewicht Natriumcarbonats, dem man etwas Salpeter zugesetzt hat, geschmolzen, der Tiegel erkalten gelassen, der Inhalt in Wasser gelöst, welchem man etwas Aetzkali zugesetzt hat, und die Lösung filtrirt. Man säuert nun vorsichtig mit Salzsäure an und dampft zur Trockene, nimmt dann in salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt, wäscht, trocknet, glüht und wägt; 100 Theile Kieselerde enthalten 46,66 Theile Silicium.

Man prüft nun die gewogene Kieselerde auf ihre Reinheit, indem man sie mit 10 Theilen Fluorammonium mengt, mit Wasser sehr wenig anfeuchtet, und anfangs nur mässig, später stärker erhitzt; die Kieselerde verflüchtigt vollständig als Kieselfluorammonium und lässt etwa mitgewogene, verunreinigende Substanzen zurück.

Darstellung des Fluorammoniums. Man mengt 3 Aequivalente Flussspath mit 2 Aequivalenten Ammoniumsulfat, beide in völlig lufttrockenem Zustande, drückt das Gemenge in einen grösseren Platintiegel, und bedeckt mit einem concaven Deckel, in dessen Vertiefung man etwas Wasser bringt; man erwärmt nun mässig, wobei das Fluorammonium sich verflüchtigt und an dem kühl erhaltenen Deckel ansetzt, von wo man es mit einem Platinspatel entfernt. Calciumsulfat bleibt als Rückstand im Tiegel zurück.

Methode der Siliciumbestimmung von Eggertz [2]). Da Stabeisen und Stahl häufig auch Schlackentheilchen mechanisch eingeschlossen enthalten, verfährt man zur Trennung beider folgends: Man wägt 3 g des zu untersuchenden Metalls in fein zertheiltem Zustande ab, und löst

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 199, S. 484.

[2]) Dingler's Journal, Bd. 188, S. 119. Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 7, S. 500.

dasselbe in einer Mischung von 6 ccm Brom in 60 ccm Wasser bei 0° Temperatur auf, da bei höherer Temperatur so wie auch bei starkem Umrühren mit einem Glasstab die Reaction zu stürmisch wird, und sich schon bei 30° C. gelbbraune basische Salze bilden. Das Wasser muss durch vorheriges Auskochen luftfrei gemacht worden sein und man stellt während der Lösung das Gefäss in Eiswasser, um eine niedere Temperatur zu erhalten, wo sich die Probesubstanz binnen 3 Stunden löst, wenn sie fein gepulvert verwendet wurde, in Stücken angewendet aber mehrere Tage zur Lösung braucht. Man filtrirt ab, nimmt das Filter sodann aus dem Trichter, breitet es auf einer Glasplatte aus, und spült den Inhalt mit möglichst wenig Wasser in einen Platintiegel von etwa 30 ccm Inhalt, worin man bis auf etwa 6 ccm verdampft, und 3 ccm einer gesättigten, kieselerdefreien Sodalösung zusetzt; man kocht nun den Inhalt eine Stunde lang im Wasserbade, rührt zeitweilig mit einem Platinspatel um, decantirt durch ein kleines Filter, behandelt den Rückstand im Tiegel mit 1 ccm gesättigter Sodalösung eine Stunde lang wie früher, filtrirt ab, und dampft das angesäuerte Filtrat zur Trockne. Man belässt 6 Stunden auf dem Wasserbade, gibt dann 12 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht hinzu, erhitzt noch eine Stunde lang, verdünnt mit 50 ccm Wasser und filtrirt die Kieselerde ab, welche zur Vermeidung der Bildung basischer Salze mit kaltem Wasser gewaschen wird. Ist die Kieselerde nicht rein, sondern von Eisensalzen gefärbt, so wird sie nochmal mit ganz wenig Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht digerirt, hierauf filtrirt und gut ausgewaschen. Aus dem Gewicht der so erhaltenen Kieselerde wird der Gehalt an Silicium berechnet. Der von der Extraction mit Sodalösung verbliebene Rückstand enthält Schlacke, Eisenoxyd, eventuell Grafit etc.; nach Trocknen des Rückstandes und Aufschliessung mit Natriumkaliumcarbonat kann die in der Schlacke enthaltene Kieselerde bestimmt werden.

Für Bestimmung des Siliciums im Roheisen gibt Eggertz das folgende Verfahren an: 2 g des fein zertheilten und gesiebten Roheisens werden in ein Gemisch von 18 ccm Wasser und 3 ccm reiner Schwefelsäure von 1,83 specif. Gewicht eingetragen, das Becherglas bedeckt und im Wasserbade bis zur völligen Lösung digerirt, sodann zur Trockne gedampft und unter Zusatz von 30 ccm Wasser wieder auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Eisensalz gelöst ist. Man filtrirt hierauf ab und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit heissem, 5 Proc. Salpetersäure enthaltenden Wasser so lange, bis die Waschwasser mit gelbem Blutlaugensalz keine Eisenreaction mehr geben. Die erhaltene Kieselerde wird dann getrocknet, geglüht und gewogen.

Eine andere Methode ist die folgende: 5 bis 10 g der Probesubstanz (je nach dem Siliciumgehalt) werden durch Königswasser zersetzt, auf einer Porcellanschale über dem Wasserbade zur Trockne gebracht, in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen und filtrirt; der auf dem Filter verbliebene, gewaschene Rückstand wird getrocknet,

das Filter verascht und sammt dem Rückstand mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, worauf man in Wasser löst, zur Trockne abdampft, in saurem Wasser aufnimmt, die Kieselerde abfiltrirt, gut auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

Bestimmung des Schwefels. Um genaue Resultate zu erhalten, wird empfohlen, das Eisen mit neutraler Kupferchloridlösung bei mässiger Wärme zu digeriren, und den Luftzutritt dabei möglichst abzuhalten; der aus Schwefelkupfer, metallischem Kupfer und kohligen Bestandtheilen bestehende Rückstand wird abfiltrirt, getrocknet und mit an Sulfaten freiem Natriumcarbonat und Salpeter in einem grösseren Porcellantiegel geschmolzen.. Man löst dann nach erfolgtem Auskühlen in Wasser auf, filtrirt, und übersättigt das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure, worauf man auskocht und die Schwefelsäure heiss mit Chlorbarium fällt. Man lässt 24 Stunden absitzen, filtrirt dann, trocknet, glüht und wägt das Bariumsulfat. Sollte sich bei dem Uebersättigen mit Salzsäure eine Trübung von ausgeschiedener Kieselerde zeigen, so dampft man zur Trockne, nimmt in saurem Wasser auf, filtrirt die Kieselerde ab und fällt jetzt erst im Filtrat mit Chlorbarium. 100 Theile Bariumsulfat entsprechen 13,72 Theilen Schwefel.

Gintl[1]) gibt zur Schwefelbestimmung das folgende Verfahren an: Die abgewogene Menge zerkleinten Eisens wird in einem grösseren Glaskolben mit der 20fachen Menge einer nicht zu concentrirten von Säureüberschuss freien Auflösung von Eisenchlorid 8 bis 10 Stunden bei mässiger Wärme digerirt, in welcher Zeit sich die Hauptmenge des Eisens löst, und nur wenig Eisen mit den übrigen Verunreinigungen desselben zurückbleibt; dieser Rückstand wird abfiltrirt, rasch gewaschen und getrocknet, sodann in einen Porcellantiegel mit 3 Theilen schwefelsäurefreien Salpeters und 1 Theil Aetzkali sammt dem Filter gebracht, mit etwas dieser Mischung bedeckt, und anfangs langsam, dann stärker erhitzt, bis alles oxydirt ist und die Schmelze ruhig fliesst, worauf man auskühlen lässt, in Wasser auflöst, abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure ansäuert, und mit Chlorbarium fällt.

Schwefelbestimmung nach Fresenius[2]). Hierzu dient der folgende Apparat (Fig. 113 a. f. S.). *a* ist der Kochkolben, worin das Eisen gelöst wird, *b* ein Kölbchen, das die zur Lösung dienende Salzsäure enthält, und *c* und *d* ein Kolben und ein U-förmig gebogenes Rohr, welche eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge enthalten. Man verfährt folgends: Man bringt in *a* Wasser und das gewogene zerkleinte Eisen, und leitet dann durch *e* so lange reines, d. h. durch Quecksilber und Natronkalk gereinigtes Wasserstoffgas, bis der ganze Apparat damit gefüllt ist. Sodann dreht man das Glasrohr *f* in dem Kölbchen *b* bis unter

---

[1]) Vorgelegt in der Sitzung der k. k. Akademie der Wissenschaften den 23. Juli 1868. Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 7, S. 427.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 13, S. 37.

den Flüssigkeitsspiegel, und leitet nach Oeffnen des Quetschhahns bei *e* wieder Wasserstoffgas zu, wodurch etwas Salzsäure in den Kolben *a* gedrückt wird und die Auflösung des Eisens beginnt; man erwärmt nun den Kolben *a* mittelst einer untergestellten Lampe, und wenn die Ein-

Fig. 113.

wirkung der Säure auf das Eisen schwächer wird, lässt man, wie früher, eine neue Menge Salzsäure aus *b* nach *a* zutreten, bis die Auflösung beendet ist. Nach geschehener Lösung hebt man das Glasrohr *f* wieder über den Flüssigkeitsspiegel und leitet durch den Apparat wieder Wasserstoffgas, um allen Schwefelwasserstoff nach *c* zu treiben. Die alkalische Bleilösung in *d* schwärzt sich gewöhnlich gar nicht und dient nur zum Nachweis, dass aller Schwefelwasserstoff in *c* aufgenommen wurde.

Bei Eisensorten, die sich schwer lösen und lange gekocht werden müssen, empfiehlt es sich, das Verbindungsrohr *h* zum Theil durch einen kleinen, nach aufwärts gerichteten Glaskühler zu ersetzen, weil sonst leicht zu viel Salzsäuredampf nach *c* gelangt, und die darin befindliche Flüssigkeit sauer macht, wodurch das frisch gefällte Schwefelblei wieder gelöst wird; man muss deshalb beachten, dass die Flüssigkeit in *c* stets stark alkalisch bleibt.

Das gefällte Schwefelblei wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Salpeter und Natriumcarbonat vorsichtig geschmolzen, mit Wasser aufgeweicht und gelöst, Kohlensäure zur Füllung etwaiger Bleispuren eingeleitet, sodann filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert, zur Austreibung der Salpetersäure im Wasserbad verdampft, wieder in Wasser aufgenommen, und die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Elliot[1]) bestimmt den Schwefel in Eisensorten, indem er denselben als Schwefelwasserstoff (durch Digestion mit Salzsäure) entbindet, in

[1]) Dingler's Journal, Bd. 199, S. 391.

Aetznatronlösung auffängt, und nach vorherigem Verdünnen mit luftfreiem Wasser und Ansäuern mit Salzsäure nach Zusatz von Stärkekleister mit Normaljodlösung bis zum Eintritt der blauen Farbe titrirt.

Eggertz gründet eine annähernde Bestimmung des Schwefels in Eisensorten auf den Grad der Färbung, welche geringe Mengen Schwefelwasserstoffgas auf blankem Silberblech erzeugen. In einen Kolben von 25 cm Durchmesser und 15 cm Höhe bringt derselbe ein Gemisch von 1 g Wasser und 0,5 g concentrirte Schwefelsäure, setzt dann 0,1 g des zu feinstem Pulver zerkleinten Probematerials hinzu, und klemmt ein an einen Platindraht befestigtes Silberblech zwischen Hals und Stopfen des Kolbens so in denselben ein, dass die Flüssigkeit davon nicht berührt wird. Nach $^1/_4$ Stunde ist die Lösung des Eisens beendet; man nimmt dann das Silberblech heraus, und vergleicht mit einer empirisch hergestellten Farbenscala, deren einzelne Farben bekannten Procentmengen an Schwefel im Eisen entsprechen.

Bestimmung des Phosphors. Man verfährt zweckmässig nach der von Gintl für die Bestimmung des Schwefels angegebenen Methode, dampft das von der geschmolzenen Masse erhaltene Filtrat behufs Abscheidung der Kieselerde zur Trockne, nimmt in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf, und fällt die Phosphorsäure mit molybdänsaurer Ammonflüssigkeit. Man lässt den gelben Niederschlag absetzen, filtrirt, wäscht mit etwas Salpetersäure haltendem Wasser aus, löst sodann auf dem Filter in wässerigem Ammoniak, wäscht gut nach und fällt mit ammoniakalischer Magnesiamischung; das abfiltrirte, getrocknete und geglühte pyrophosphorsaure Magnesium wird gewogen. 100 Theile desselben enthalten 27,91 Theile Phosphor.

Man kann aber auch direct etwa 5 g des Eisens durch Digestion mit Salpetersäure zersetzen, hierauf in einer Porcellanschale zur Trockne verdämpfen, durch stärkeres Erhitzen sodann den grössten Theil der Salpetersäure vertreiben, und den Rückstand mit einem Gemenge von 3 Theilen Kaliumnatriumcarbonat und 1 Theil Salpeter schmelzen; die Schmelze wird dann in heissem Wasser aufgenommen und gekocht, bei Gegenwart von Mangansäure Alkohol hierbei zugesetzt, dann unter Hinzufügen von Salzsäure zur Trockne gedampft, die Kieselerde abfiltrirt, und im Filtrat die Phosphorsäure wie oben angegeben gefällt.

Neuere Methoden benutzen sogleich den gelben Niederschlag von phosphomolybdänsaurem Ammon zur Bestimmung der Phosphorsäure.

Eggertz[1]) fällt die Phosphorsäure aus salpetersaurer Lösung durch Molybdänsäureflüssigkeit in der Wärme (40° C.), lässt absetzen, filtrirt durch ein gewogenes Filter, trocknet bei 120° C. und wägt; der Niederschlag enthält 1,63 Proc. Phosphor.

[1]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1860, S. 415.

Nach Roschelt[1]) wird das möglichst fein zertheilte Material in kochende verdünnte Salpetersäure gebracht und die Lösung davon in eine auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von Kaliummolybdat filtrirt, wozu man bei 1 Proc. Phosphor im Eisen etwa 1 g davon zur Untersuchung nimmt. Die Eisenlösung soll nicht über 50 ccm betragen und der Rückstand von der Digestion muss mit salpetersäurehaltendem Wasser gewaschen werden; zur Fällung werden etwa 30 ccm Molybdänsäurelösung bei dem Filtriren vorgelegt. Nach beendeter Fällung erwärmt man kurze Zeit, filtrirt durch ein gewogenes Filter und trocknet bei 120 bis 130° C. den gelben Niederschlag durch 20 Minuten und wägt; er enthält 1,73 Proc. Phosphor.

Bei diesen beiden letzten Methoden empfiehlt es sich in kleinen Glastrichterchen über Glaswolle zu filtriren, welche vor und nach der Filtration gewogen werden.

Bereitung der Molybdänsäureflüssigkeiten. Das Kaliummolybdat bereitet man durch Lösen von 1 Theil Molybdänsäure in 1 Theil reinem Kalihydrat und 6 Theilen Wasser, setzt nach dem Erkalten eine Lösung von $^1/_2$ Theil Weinsäure und 2 Theilen Wasser zu, und endlich noch $7^1/_2$ Theile Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht; das Ganze wird zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt.

Das Kaliumphosphomolybdat zeigt nach dem Trocknen eine ganz constante Zusammensetzung und der Zusatz von Weinsäure zur Lösung bezweckt, die Abscheidung von Molybdänsäure bei Zusatz der Salpetersäure aus der Lösung zu verhindern.

Das Ammoniummolybdat stellt man dar, indem man 1 Theil Molybdänsäure in 4 Theilen Ammoniak löst, filtrirt und das Filtrat mit 15 Theilen Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht versetzt; die Lösung des molybdänsauren Ammoniums muss zur Salpetersäure gesetzt werden, und nicht umgekehrt.

Bei allen Prüfungen auf Phosphor mit Molybdänsäure darf kein Arsen oder Silicium anwesend sein, weil auch diese durch Molybdänsäure in ganz derselben Form gefällt werden; ist demnach Arsen oder Silicium auch gegenwärtig, so müssen dieselben vor der Phosphorbestimmung abgeschieden werden.

Darstellung der ammoniakalischen Magnesiamischung. Man löst 1 Theil krystallisirtes Bittersalz in Wasser auf, wäscht mit einer Lösung von 1 Theil Salmiak, verdünnt dann noch mit 8 Theilen Wasser und fügt 4 Theile Aetzammoniak hinzu; nach mehrtägigem ruhigem Stehen filtrirt man die Lösung ab und hebt zum Gebrauche auf. Bei Verwendung dieser mit Magnesiumsulfat hergestellten Mischung muss aber bei dem Ausfällen der Phosphorsäure jeder Ueberschuss der Mischung vermieden werden; um die eventuell hieraus entspringenden

[1]) Berggeist 1877, Nr. 49.

Fehlerquellen zu vermeiden, empfiehlt Märker[1]) die Magnesiamischung aus:

110 Thln. krystallisirtem Chlormagnesium,
140 „ Salmiak,
700 „ concentrirtem Ammoniak und
1300 „ Wasser

zu bereiten.

Bestimmung des Mangans. Man löst je nach der Grösse des Mangangehaltes 2 bis 5 g der Probesubstanz in Königswasser, dampft in einer Porcellanschale zur Trockne, befeuchtet dann mit Wasser, welches etwas Natriumcarbonat gelöst enthält, dampft wieder zur Trockne und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis nach Zusetzen von etwas kaltem Wasser dasselbe nur schwach gefärbt erscheint, und nur wenig sauer reagirt; dann setzt man eine Lösung von essigsaurem Natron zu, verdünnt mit Wasser und erhitzt so lange, bis nach dem Absetzen des Niederschlags die darüber stehende Flüssigkeit farblos ist, filtrirt heiss, wäscht mit heissem Wasser nach und fällt im Filtrat mit Schwefelwasserstoff einen allfälligen Kupfergehalt. Man filtrirt ab, leitet abermals bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas ein, und versetzt mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak. Der Niederschlag von Schwefelmangan wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, das Schwefelwasserstoffgas durch Kochen aus der Lösung ausgetrieben, und das Mangan in der kochenden Lösung durch Natriumcarbonat gefällt. Dieses wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und als Oxyduloxyd gewogen; 100 Theile davon enthalten 72,05 Proc. Mangan.

Nach Eggertz verfährt man bei dieser Bestimmung folgends: 2 bis 3 g des Eisens oder Stahls werden, nachdem sie durch ein feines Sieb von 0,4 mm Lochweite gesiebt wurden, in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas gebracht, 45 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht dazu gegeben, das Glas mit einem Uhrglase bedeckt und $^1/_2$ Stunde bis zu gelinder Kochhitze erwärmt. Nachdem die Lösung auf 30 bis 40° C. abgekühlt ist, setzt man 6 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht hinzu, erwärmt, kocht 10 Minuten mässig, und dampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne; zur völligen Verjagung der Salpetersäure muss man, wenn das Volumen vor dem Abdampfen unter 24 ccm betrug, noch so viel Salzsäure zusetzen, um jenes Volumen zu erhalten. Dem trockenen Rückstand setzt man 15 ccm Chlorwasser und 15 ccm Wasser zu und erhitzt so lange zum Kochen, bis der unlösliche Rückstand keine rothe Farbe mehr zeigt. Dann verdünnt man mit wenigstens 50 ccm Wasser, filtrirt, und wäscht den Rückstand auf dem Filter so lange mit kaltem Wasser, bis das Filtrat durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz nicht mehr auf Eisen reagirt.

Die Lösung übergiesst man in ein grosses Becherglas, verdünnt mit Wasser bis auf wenigstens $^1/_2$ Liter und neutralisirt vorsichtig mit Natrium-

[1]) Fresenius, Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 12, S. 243.

carbonat; gegen Ende der Neutralisation bedient man sich einer Lösung von 1 Theil kohlensaurem Natron in 20 Theilen Wasser, die man tropfenweise so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt. Hierauf versetzt man die Lösung ebenfalls tropfenweise mit Salzsäure unter starkem Umrühren, bis sie klar wird, setzt noch 3 ccm Salzsäure hinzu, und sogleich danach 60 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumacetat, worauf man so lange kocht, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ganz klar und farblos ist; der Niederschlag wird noch heiss abfiltrirt und schnell mit kochendem Wasser, dem man $^1/_2$ Vol.-Proc. einer gesättigten Lösung von Natriumacetat zugesetzt hat, gewaschen. Dieses Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis etwa 50 ccm Waschwasser durch Zusatz von einigen Tropfen Brom bei dem Erwärmen farblos bleiben und keinen Niederschlag mehr geben.

Der Niederschlag von basischem Eisen- und Thonerdeacetat hält immer etwas Mangan zurück, weshalb empfohlen wird, denselben anfangs nicht vollständig auszuwaschen, sondern wieder in Salzsäure zu lösen, und wie vorhin, nochmal mit Natriumacetat zu fällen. Die vereinigten Filtrate dampft man bis auf $^1/_2$ Liter ab, erhitzt auf etwa 50° C. und setzt einige Tropfen Bromwasser zu, worauf man so lange umrührt, bis die Lösung sich stark gelb färbt, und das Mangan als Hyperoxyd sich abgeschieden hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit im Wasserbade wieder so lange, bis sie farblos geworden ist; der Niederschlag wird dann auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, und anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser (1 Vol.-Proc. Säure enthaltend), zu Ende aber mit reinem Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Er enthält das Manganüberoxyd als Hydrat ($3\,MnO_2 + H_2O$), und dieses enthält 59,21 Proc. Mangan. Man kann dasselbe aber auch durch Glühen in Oxyduloxyd überführen und als solches wägen.

Nach Lippert[1]) werden 10 g Roheisen in einer geräumigen Platin-(oder Porcellan-)schale in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in Salzsäure und Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat wird in einer grösseren Porcellanschale erhitzt, mit Salpetersäure oxydirt, erkalten gelassen, stark mit Wasser verdünnt, grösstentheils mit Ammoniak neutralisirt und dann so viel Ammoniumcarbonat zugesetzt, dass sich die Lösung etwas trübt, aber noch sauer reagirt. Man kocht nun rasch auf, erhält eine Zeit im Kochen und filtrirt kochend ab.

Das Filtrat enthält alles Mangan (Zink, Kobalt, Nickel und Erdmetalle). Man fällt jetzt mit Schwefelammonium, filtrirt ab und behandelt den Niederschlag noch feucht mit Essigsäure; man filtrirt wieder ab und hat nun die Hauptmasse des Mangans im Filtrat. Der Rückstand auf dem Filter wird in etwas Wasser suspendirt, einige Tropfen Salzsäure zugegeben und wieder filtrirt, wodurch man den Rest Mangan (mit Zink)

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 2, S. 42.

im Filtrat erhält; man dampft dieses auf einer Platinschale ein, kocht mit überschüssiger Kalilauge, filtrirt ab, und bringt den Rückstand vom Filter zu dem ersten, die Hauptmasse Mangan enthaltenden, essigsauren Filtrat. Die vereinigte Manganlösung fällt man nun mit Schwefelammonium bei Kochhitze, kocht etwa 10 Minuten, lässt hierauf abkühlen, setzt noch etwas Schwefelammonium hinzu und filtrirt durch ein doppeltes Filter; sollte die Flüssigkeit anfangs trübe durchgehen, so wird sie zurückgegossen, bis sie klar abläuft. Man wäscht mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, trocknet das Filter mit dem Rückstand, trennt dann beide, verascht das Filter, bringt die Asche mit dem Schwefelmangan in einen tarirten Rose'schen Tiegel, welcher vorher tarirt wurde, bestreut den Inhalt des Tiegels mit reinem, keinen Rückstand hinterlassenden Schwefelpulver, setzt den durchbohrten Deckel und das Gaszuführungsrohr auf, und erhitzt über der Lampe in einem Strom von Wasserstoffgas anfangs gelinde, dann bis zu starker Rothgluth, lässt endlich im Wasserstoffstrom erkalten, und wägt den Tiegel sammt Inhalt, dessen Mehrgewicht jetzt die Menge des Mangansülfürs angibt. 100 Theile desselben enthalten 63,22 Proc. Mangan.

Bestimmung des Kupfers und Arsens. 12 bis 15 g des Probematerials werden in Königswasser gelöst, die Lösung gekocht, abdecantirt, der Rückstand wiederholt mit Königswasser gekocht und decantirt und endlich abfiltrirt; die abdecantirten Flüssigkeiten und das Filtrat werden vereint, zur Trockne abgedampft, dann zur Verjagung aller Salpetersäure nochmal etwas Salzsäure zugegeben und wieder zur Trockne gebracht. Man nimmt nun in schwach salzsaurem Wasser auf, filtrirt, kocht das Filtrat mit wässeriger schwefliger Säure oder Natriumsulfit, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, vertreibt durch fortgesetztes Kochen die schweflige Säure, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein, wodurch Kupfer und Arsen gefällt werden, welche noch zu trennen sind.

Man lässt den Niederschlag in dem bedeckten Becherglase 24 Stunden stehen, filtrirt ab, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltendem Wasser gut aus und extrahirt das Schwefelarsen auf dem Filter mit warmem Schwefelnatrium; das Schwefelkupfer bleibt auf dem Filter zurück. Man trocknet das gewaschene Filter, verascht es, löst in Salpetersäure auf, verdampft überschüssige Säure, verdünnt mit Wasser und fällt das Kupfer durch Aetzkalilösung; man filtrirt ab, wäscht gut aus, trocknet das Filter, verascht in einem vorher gewogenen Porcellantiegel, lässt dann abkühlen, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, verdunstet dieselbe und glüht jetzt stark, worauf man auskühlen lässt und wägt. 100 Theile Kupferoxyd enthalten 79,89 Proc. Kupfer. Das mit Schwefelnatrium erhaltene Extract wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Schwefelarsen abfiltrirt, mit schwach saurem Wasser gewaschen, von dem Filter in ein Becherglas gespült, darin in Königswasser gelöst, der Säureüberschuss abgedampft, die Lösung mit Wasser verdünnt,

filtrirt, mit Ammoniak und etwas Alkohol übersättigt, und die jedenfalls klare Flüssigkeit mit ammoniakalischer Magnesiamischung versetzt. Man lässt dann 1 bis 2 Tage absetzen, und filtrirt auf einem vorher bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter ab; man wäscht mit Alkohol haltendem Wasser aus und trocknet wieder bei 110° C. 100 Theile der arsensauren Ammonmagnesia enthalten 39,49 Proc. Arsen.

Bestimmung des Kupfers nach Richter[1]). Man löst eine abgewogene Menge des Eisens in Salpetersäure, und wenn eine weitere Einwirkung der Säure nicht mehr stattfindet, spült man die Flüssigkeit in eine geräumige Porcellanschale, und dampft zur Trockne. Man befeuchtet die trockene Masse mit Ammoniak bis zu schwach alkalischer Reaction und dampft, um den Ueberschuss von Ammoniak wieder zu entfernen, abermals zur Trockne. Der Rückstand wird dann mit Salmiaklösung, welche concentrirt angewendet wird, bei Siedehitze digerirt, wobei das Kupferoxyd in Lösung geht, das Eisenoxyd dagegen ungelöst zurückbleibt; man filtrirt ab, fällt im Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas, und glüht dasselbe, zuletzt unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat im offenen Tiegel, lässt erkalten und wägt das Kupferoxyd.

Für Stickstoffbestimmungen im Roheisen, Stabeisen und Stahl wurden von Boussingault[2]) Methoden angegeben.

Analyse des Eisens. Diesbetreffende Verfahrungsarten finden sich angegeben in „Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie,“

Band 2, Seite 39 von Lippert,
„ 4 „ 69 „ Fresenius,
„ 11 „ 249 „ Kessler.

---

[1]) Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, Bd. 10, S. 501.

[2]) Compt. rend. T. 52, p. 1008 und 1250. Ztschr. f. anal. Chemie, Bd. 1, S. 112.

Kupfer.

Die Kupferproben auf trockenem Wege gehören unter die ungenauesten, welche die Docimasie aufzuweisen hat, und werden deshalb gegenwärtig die zu prüfenden Körper fast überall auf nassem Wege probirt. Die trockenen Kupferproben werden um so ungenauer, je weniger Kupfer das Probirgut enthält, man erfährt bei dem Schwarzmachen bei nicht gut gewählter Beschickung sehr leicht schon Verluste, hat bei der Haltsermittelung Correcturen nothwendig, und der bedeutende Brennstoffaufwand bei dem Rösten, sowie die viele hiebei zu verwendende Zeit und Aufmerksamkeit, endlich auch die vielerlei Zuschläge machen die Probe nicht billig.

Kupfererze. 1) Gediegen Kupfer findet sich seltener. In Südamerika, Peru und Chili findet es sich mit anderen Mineralien als Kupfersand (Cubarilla), welcher gewonnen und nach England und Frankreich zur Verhüttung verschifft wird; derselbe hat einen Halt von 60 bis 70, höchstens 90 Proc. Kupfer.

2) Geschwefelte Kupfererze, und zwar:

a) Kupferkies, Chalkopyrit ($CuFeS_2 = Cu_2S + Fe_2S_3$) in reinem Zustande mit 34,4 Proc. Kupfer ist das verbreitetste Kupfererz, zuweilen auch gold- und silberhaltig (Fahlun, Siebenbürgen). Er ist messing- bis goldgelb, auch bunt angelaufen, der Strich ist schwarz; Härte 3,5 bis 4,0, specif. Gew. 4,1 bis 4,3. Vor dem Löthrohr auf Kohle wird er schwarz, nach dem Erkalten roth, schmilzt nach längerem Blasen unter Funkensprühen zu einer stahlgrauen, spröden, magnetischen, auf dem Bruche röthlich grauen Kugel, gibt auf Kohle mit Borax und Soda ein Kupferkorn und im Glasrohr schweflige Säure ohne Sublimat.

b) Buntkupfererz, Bornit ($Cu_3FeS_3 = Cu_2S + CuS + FeS$) mit 55,7 Proc. Kupfer, meist mit Kupferkies und Kupferglanz vermengt vorkommend; kupferroth bis tombakbraun, Strich schwarz, wenig spröde, Härte 3,0, specif. Gew. 4,9 bis 5,1. Vor dem Löthrohr zeigt er ein gleiches Verhalten, wie der Kupferkies.

c) Kupferglanz, Chalkosin (Cu_2S) in reinem Zustande mit 79,8 Proc. Kupfer; sehr mild, schwärzlich bleigrau, oft angelaufen, wenig glänzend, Härte 2,5 bis 3,0, specif. Gew. 5,5 bis 5,8.

d) Kupferindig, Covellin (CuS) kommt sehr selten vor und enthält 66,7 Proc. Kupfer; dunkelblau bis schwarzblau, mild, schwach fettglänzend, Strich schwarz. Härte 1,5 bis 2,0, specif. Gew. 3,8. Beide letzteren zeigen dasselbe Verhalten vor dem Löthrohr, wie die früheren. Kupferindig gibt im geschlossenen Glasrohr ein Sublimat von Schwefel.

e) Kupfersilberglanz, Stromeierit ($Cu_2S + Ag_2S$) mit 31,4 Procent Kupfer und 52,9 Proc. Silber, mild, schwärzlich bleigrau, stark glänzend, Härte 2,5 bis 3,0, specif. Gew. 6,2 bis 6,3. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer grauen, metallglänzenden Kugel, wobei die Flüsse durch das Kupfer gefärbt werden, und hinterlässt, mit Blei abgetrieben, auf der Capelle ein Silberkorn.

f) Kupferkies enthaltender Eisenkies ist eines der am häufigsten vorkommenden, auf Kupfer verhütteten Mineralien und enthält variable Mengen von Kupfer.

g) Fahlerz, Tetraëdrit [$(Ag_2, Cu_2, Fe, Zn, Hg)_4\ (Sb, As)_2S_7 = 4\,(Ag_2, Cu_2)\,S + (Sb, As)_2\,S_3$ oder $4\,(Fe, Zn, Hg)\,S + (As, Sb)_2\,S_3$] mit 30 bis 48 Proc. Kupfer in reinem Zustande; die Quecksilber haltenden Fahlerze finden sich in Ungarn und Tirol. Man unterscheidet Arsenfahlerz, Antimonfahlerz und gemischtes Fahlerz; es ist spröd, stahlgrau bis schwarz, Strich schwarz, Härte 3 bis 4, specif. Gew. 4,5 bis 5,2. In der offenen Glasröhre erhitzt entwickelt es Schwefeldioxyd, dann Antimonrauch und arsenige Säure, welche an der Glaswand sich anlegen, der zurückbleibende Theil ist unschmelzbar und nach dem Erkalten schwarz. In einer an einem Ende geschlossenen Glasröhre schmilzt das Fahlerz und gibt ein Sublimat von rothem Schwefelantimon ab; auf Kohle schmilzt es leicht mit Borax zu einem grauen Metallkorn, das mit Soda behandelt ein Kupferkorn gibt.

3) Oxydirte Erze. Hierher gehören:

a) Rothkupfererz, Cuprit (Cu_2O) mit 88,9 Proc. Kupfer; spröd, cochenilleroth, Strich braunroth, metall- bis diamantglänzend, seltener vorkommend (zumeist in den transatlantischen Staaten). Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, wird das Erz schwarz, schmilzt dann, und gibt ein Kupferkorn, in der Pincette gehalten und erhitzt, schmilzt es ebenfalls und färbt die Flamme smaragdgrün, mit Salzsäure befeuchtet färbt es die Flamme blau. Das Ziegelerz ist ein Gemenge von Rothkupfererz mit Rotheisenstein.

b) Kupferschwärze, ein Gemenge von Kupfer-, Eisen- und Manganoxyd mit 11,5 Kupferoxyd; erdig, matt, sehr weich, braunschwarz; gibt vor dem Löthrohr ein Kupferkorn.

4) Kupfersalze, und zwar:

a) Malachit ($Cu_2CO_4 + H_2O = CuCO_3 + H_2CuO_2$) mit 57,3 Procent Kupfer; grün mit grünem Strich, matt bis seidenglänzend, Härte 3,5 bis 4,0, specif. Gew. 3,6 bis 4,0.

b) Kupferlasur, Azurit ($Cu_3C_2O_7 + H_2O = 2\,CuCO_3 + H_2CuO_2$) mit 55,1 Proc. Kupfer, blau mit blauem Strich, Härte 3,5 bis 4,0, specif. Gewicht 3,7 bis 3,8.

c) Kupfervitriol, Chalkantit ($CuSO_4 + 5\,H_2O$), selten und überall als secundäres Erzeugniss.

d) Salzkupfererz, Atakamit ($H_3Cu_2ClO_3 = CuCl_2 + 3\,H_2CuO_2$) mit 59,4 Proc. Kupfer; gras- bis smaragdgrün, Strich apfelgrün, Härte 3 bis 3,5, specif. Gew. 4,0 bis 4,3, selten. Gibt auf Kohle einen bräunlichen und einen weissgrauen Beschlag, schmilzt und liefert ein Kupferkorn, färbt die Flamme blaugrün, und gibt im Kolben erhitzt Wasser und ein graues Sublimat.

Die Oxyde des Kupfers färben Borax- und Phosphorsalzperlen in der äusseren Flamme, so lange sie heiss sind, grün, bei dem Erkalten werden sie blau; die Reaction mit Phosphorsalz ist weniger intensiv. In der Reductionsflamme wird das Boraxglas entfärbt, die Phosphorsalzperle dunkelgrün, bei dem Abkühlen aber nehmen sie eine braunrothe Farbe an (in Folge der Bildung von Kupferoxydul) und werden undurchsichtig.

Ausser den Erzen kommen aber noch häufig zur Untersuchung auf Kupfer:

5) Hüttenproducte. Dieselben sind:

a) Schlacken.

b) Hüttenzwischenproducte, wie Leche, Speisen, Hartwerke, Kupfersinter, Pickschiefer etc.

c) Legirungen, sowohl vom Hüttenbetrieb, als auch schon fertige Fabrikate.

d) Die Handelskupfersorten.

Kupferproben auf trockenem Wege.

Deutsche Kupferprobe. Dieselbe zerfällt in drei, eventuell in vier Operationen, nämlich:

1) Das Rösten des Probengutes.

2) Das Schmelzen auf Schwarzkupfer.

3) Das Garmachen des Schwarzkupfers (das Spleissen).

4) An Kupfer arme Erze oder solche Substanzen, welche durch Rösten unzersetzbare Sulfate, wie Gyps, Baryt und dergleichen enthalten, müssen auf ein Lech verschmolzen werden, um das Kupfer darin anzureichern und von den schädlichen Beimengungen zu befreien, und dieses Lech wird dann erst den drei vorher angegebenen Operationen unterworfen. Jede Bildung von Schwefelkupfer muss bei den Schmelzungen vermieden werden, da sie zu Verlusten führt. Für den letzteren Zweck werden 25 bis 30 g solcher ärmerer Substanzen in rohem Zustande unter Zuschlag von 15 bis 20 Proc. kupferfreien Schwefelkieses, wenn derselbe nicht schon im Erz enthalten ist, mit dem gleichen Gewicht Boraxglas

gemengt, das Gemenge in einen Tiegel gebracht, eine starke Decke von Kochsalz und ein kleines Würfelchen Holzkohle darüber gegeben und in einem Windofen erhitzt, welchen man $^3/_4$ Stunden hindurch bis zu beginnender Weissgluth heizt. Der erfolgende Lechkönig wird nach dem Erkalten ausgeschlagen, gewogen, gepulvert, und dann erst dem Rösten, wie eine reichere Probesubstanz übergeben. Baryt und Gyps enthaltende Erze werden zu 5 g mit dem gleichen Gewicht Boraxglas, eben soviel Glaspulver und 10 Proc. Colophonium, wenn nöthig unter Zusatz von 25 Proc. kupferfreiem Schwefelkies in gleicher Art wie oben geschmolzen.

Das Rösten. Man wägt zwei Posten von je 5 g von dem feingepulverten und trockenen Probengut ein, bringt jede Post auf einen mit Röthel ausgestrichenen Röstscherben, und breitet dieselbe über die ganze Oberfläche des Scherbens zu einer gleichmässig dünnen Lage aus, bedeckt mit einem zweiten Scherben und trägt in die geheizte Muffel ein, welche im Verlaufe des Röstens von schwacher bis zu heller Rothgluth ausgeheizt wird. Das Halbschwefelkupfer, sowie auch Arsen, Antimon und Blei haltende Substanzen schmelzen sehr leicht, und je mehr davon in der Röstpost enthalten ist, bei um so niedrigerer Temperatur muss die Röstung begonnen werden, um ein Anbacken an den Röstscherben zu verhindern, je mehr aber die Post abgeröstet ist, um so höher kann man die Temperatur der Muffel steigern. Allfällig gebildete Röstknoten werden nach Herausnehmen des Scherbens und Abkühlenlassen in einer Reibschale verrieben, wieder auf den Röstscherben zurückgebracht und weiter geröstet. Dieses Aufreiben der Röstpost wird so oft als nöthig wiederholt, sodann zur Zerlegung der Sulfate (Antimoniate etc.) 1 bis 2 Mal unter Zuschlag von 1 bis 1,5 g Kohle oder Graphit reducirend, zuletzt unter Beimengung von ebenso viel Ammoniumcarbonat zersetzend verflüchtigend geröstet, worauf man die Röstpost herausnimmt und auskühlen lässt. Das geröstete Gut soll nur Oxyde enthalten, welche bei gut durchgeführter Röstung neben unzersetzbarem Bleisulphat und der Gangart auch vorhanden sein werden; ein Rückhalt an Schwefel im Roste veranlasst bei dem folgenden Schmelzen die Bildung von Lech, wodurch ein Theil Kupfer der Bestimmung entzogen wird. Antimon und Arsen sind zwar nicht erwünscht, aber auch nicht schädlich, und bei Gegenwart von Kalk wird bei der Röstung stets auch ein Antheil Gyps gebildet.

Auf den waldbürgerlichen Hütten in Oberungarn werden 10 g Fahlerze bei sehr niedriger Temperatur unter 10- bis 12maligem Aufreiben geröstet, wobei man die Post allemal herausnimmt, sobald sie zu rauchen anfängt; man röstet dann durch $^3/_4$ bis 1 Stunde lang ohne Kohlenzusatz, und ohne Rothgluth zu übersteigen, reibt auf, und wenn keine metallisch glänzenden Theilchen sich mehr zeigen, wird noch eine Stunde lang bei bis zu Weissgluth gesteigerter Temperatur geröstet, um alle Schwefelsäure auszutreiben und die Schwefelmetalle durch die gebildeten Oxyde zu zersetzen. Die gesinterte Masse wird dann schwarz gemacht.

Gelferze (Kupferkiese) werden bloss in 4 bis 5 Feuern und jedesmal folgendem Aufreiben geröstet, bei dem letzten Rösten aber die Post schwach gesintert; kupferhaltige Schwefelkiese werden wegen eines Antimon- und Bleigehaltes zuerst schwach geröstet, dann auf Lech verschmolzen, und dieses mit Quarz gemengt todtgeröstet. Leche werden todt geröstet, ohne sie zum Backen zu bringen, und Speisen werden, wenn sie schwefelhaltig sind, ebenfalls gröstet.

Das Schwarzmachen. Dieses ist ein reducirend solvirendes Schmelzen, wobei die leicht reducirbaren Metalloxyde in einem König angesammelt, die schwer reducirbaren aber verschlackt werden sollen; da das Kupferoxyd zu den ersteren gehört, so findet sich dies mit den anderen, demselben sich ähnlich verhaltenden zu einem unreinen Metallkorn vereinigt, welches deshalb Schwarzkupfer genannt wird. Man mengt zu diesem Zwecke je eine Röstpost mit 5 g schwarzem Fluss in einer Porcellanschale, schüttet das Gemenge in eine Tutte, bringt noch 7 bis 10 g schwarzen Fluss darüber, streut 1 g Boraxglas und bei Gegenwart basischer Gangarten 2,5 g ordinäres Glas darauf, gibt dann eine starke Kochsalzdecke, legt ein Stückchen Kohle auf, lutirt und trägt auf dem Untersatz in einen Windofen ein. War kein Blei in der Probesubstanz enthalten, so gibt man 10 Proc. Bleiglätte, oder bei eisenreichen Substanzen zur besseren Ansammlung des Kupfers ebenso viel metallisches Arsen hinzu; wenn aber die Probesubstanz zu eisenarm ist, wird bis 50 Proc. Eisenhammerschlag zugesetzt, welcher zur Verschlackung leichter geneigt als das Kupfer, dieses vor Verschlackung schützt. War der Weinstein oder Salpeter, welcher zur Bereitung des schwarzen Flusses diente, gypshaltig, so nimmt man statt schwarzen Flusses ein Gemenge von reiner Soda und Mehl.

Die Proben werden $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden bis zur Gelbgluth erhitzt, so, dass ihr Inhalt vollständig in dünnen Fluss geräth, und dann abkühlen gelassen, worauf die Tutten zerschlagen werden; die Könige in der Spur sollen rund sein und schon Kupferfarbe zeigen, es soll sich keine Lechschicht darüber befinden, und ihr Gewicht soll nicht über 2 Proc. von der Einwage differiren. Die Schlacke soll vollständig geflossen, schwarz oder grün gefärbt und nicht röthlich sein, ebenso muss die Salzdecke vollkommen weiss und darf nicht roth gefärbt sein, da rothe Farbe auf Kupferverschlackung deutet; das Kohlenstückchen endlich darf nicht ganz verzehrt sein.

Bei zu hoher Temperatur und zu strengflüssiger Beschickung, sowie auch wenn zu viel Beschickung verwendet wurde, dann wenn der schwarze Fluss nicht genug Kohle enthielt, erfolgen immer geröthete, kupferhaltige Schlacken.

Auf den waldbürgerlichen Hütten in Oberungarn werden die gerösteten Fahlerze (die halbe Röstpost = 5 g) mit 7 bis 8 g schwarzen Flusses gemengt, ebenso viel schwarzer Fluss zu unterst in die Tutte geschüttet, darauf das Gemenge von Erz und Fluss gegeben, mit Koch-

salz bedeckt und im Windofen eingeschmolzen. Das schwerere Korn der Probe wird zum Spleissen genommen.

Extractionsrückstände werden ausgelaugt, getrocknet, geglüht und mit schwarzem Fluss und Borax schwarz gemacht. Spleissabzüge werden bloss mit schwarzem Fluss geschmolzen, von Schlacken werden 60 g mit gleichen Theilen Borax, Glas und etwas Schwefel auf Lech verschmolzen, dieses mit Quarz geröstet und das Röstgut zuerst schwarz, dann gar gemacht, oder man verschmilzt die gerösteten Schlacken mit Boraxglas, schwarzem Fluss und 5 g metallischem Antimon und macht das erhaltene Korn gar.

Von Kupfersinter werden nur 1 bis 2 g zur Probe abgewogen und mit schwarzem Fluss reducirend verschmolzen.

Das Garmachen. Diese Operation hat die Trennung des Kupfers von den im Schwarzkupfer enthaltenen Verunreinigungen zum Zweck und besteht in einem oxydirend solvirenden Schmelzen, wobei jedoch auch etwas Kupfer verschlackt wird. Dieses Garmachen kann auf dem Spleissscherben oder auf der Capelle vorgenommen werden.

Garmachen des Kupfers auf dem Scherben (Spleissen). Diese ist die häufiger angewendete Methode. Man bringt zu diesem Zwecke die Muffel, an deren Rückwand man einige Spleissscherben zum Vorglühen eingetragen hat, zur Weissgluth, setzt in die Mitte der Muffel einen ausgeglühten Spleissscherben, umgibt denselben mit Kohlen, schliesst dann die Muffel, um sie nicht abzukühlen, und wickelt das gewogene Schwarzkupferkorn mit dem gleichen Gewicht Boraxglas in ein Dütchen von Briefpapier, öffnet dann die Muffel, trägt das Dütchen mit dem Eintragslöffel auf den Scherben ein, und schliesst die Muffel wieder, um bei möglichst hoher Temperatur rasch einzuschmelzen. Nach 1 bis 2 Minuten ist das Korn eingeschmolzen und treibt auf dem flachen Boden des Scherbens; man öffnet ein wenig die Muffelthür und beobachtet das Korn, um es, sobald dasselbe blickt, herauszunehmen. Es ist am besten, wenn man bloss mit Zusatz von Borax spleissen kann, schmilzt aber das Korn mit diesem allein nicht ein, so trägt man eine Bleischwere von 0,5 g Gewicht (= 10 Proc.) in Form von Bleiblech auf dasselbe und schliesst die Muffel wieder. Wenn man dann nach baldigem Oeffnen der Muffel die blanke Oberfläche des Metallkorns und ein lebhaftes Treiben desselben bemerkt, und das Korn dampft, lässt man die Muffelmündung etwas geöffnet, um Luft zutreten zu lassen; schwefelhaltiges Schwarzkupfer sprüht bei dem Aufsetzen und Schmelzen, Blei und Arsen dampfen zum Theil während des Treibens ab, zum Theil werden sie verschlackt, ebenso Antimon, welches wegrauchend das Kupfer vor Verschlackung schützt. Nickel wird am schwersten, nur bei grossem Bleizusatz und unter bedeutendem Kupferverlust verschlackt, Silber und Gold bleiben vollständig bei dem Kupfer zurück. Das Kupferkorn wird immer kleiner, je näher es der Gare kommt, das Treiben wird weniger heftig, das Korn blickt endlich mit grüner Farbe und wird ganz

ruhig; dieses Blicken ist jedoch schwer zu erkennen, nur am unteren Rande erscheint es deutlicher, und hauptsächlich die Gegenwart von Arsen, Antimon und viel Blei beeinträchtigen diese Erscheinung. Das ruhig gewordene, gare Korn überzieht sich aber bald mit einer Kruste von Kupferoxydul und wird matt, es wird übergar; man soll nun noch vor Eintreten dieser Uebergare und wenn die Probe aufgehört hat zu dampfen, den Scherben mit einer Kluft rasch herausnehmen und unter Wasser ablöschen, worauf das Korn ausgeschlackt, mit dem Hammer auf dem Ambos geplättet, gewogen und dann gebrochen wird, um das Bruchansehen zu untersuchen.

Nach Winkler blicken antimonhaltige Kupferkörner nach dem Wegrauchen des Antimons deutlicher, weshalb derselbe Antimon als Ansammlungmittel für das Kupfer empfiehlt; obwohl jenes Metall nie völlig entfernt werden kann, sollen dadurch die Proben doch nicht beeinträchtigt werden.

Bei gut gerathenen Proben dürfen Probe und Gegenprobe nicht über 1 Proc. differiren, das Kupfer muss ductil sein, bei dem Ausplätten darf es keine Kantenrisse und auf dem Bruche muss es die reine Kupferfarbe und Seidenglanz zeigen; auf dem Scherben darf um das Korn herum nur ein dünner, gelbrother Streifen in der Schlacke sich finden, und diese soll grün bis schwarz sein. Ein aussen und auf dem Bruche wohl rother, aber matter und spröder König von mehr körnigem Gefüge ist übergar, auf dem Bruche graue Könige sind bleihaltig, arsen- und antimonhaltige Kupfer sind nie schön roth. Am besten spleissen sich bleihaltige Schwarzkupfer.

Bei diesem Spleissen wird immer auch Kupfer mit den fremden Metalloxyden verschlackt, und zwar verschlacken erfahrungsmässig 10 Proc. der fremden Metalle, sowie auch 10 Proc. zugesetztes Blei (1 Bleischwere) je 1 Proc. Kupfer. Man nennt die fremden Verunreinigungen, welche in dem Schwarzkupfer enthalten sind, die Schwärze, und rechnet demnach auch auf je 10 Pfund (d. i. 10 Proc.) derselben 1 Pfund ausgebrachtes Kupfer mehr. Nachdem das Schwarzkupferkorn und das Garkupferkorn gewogen wird, ergibt sich aus der Differenz der beiden Wägungen die Schwärze, und somit lässt sich der richtige Kupfergehalt der Probe leicht berechnen. Ist nämlich S das Gewicht des Schwarzkupfers, G das Gewicht des Garkupfers, so ist $S - G$ die Schwärze, und bedeutet P die zugesetzte Bleimenge, sämmtlich in Procenten oder Pfunden angegeben, so ist der wahre Kupfergehalt des untersuchten Kornes K:

$$K = G + \frac{S - G}{10} + \frac{P}{10}.$$

Auf den waldbürgerlichen Hütten in Oberungarn werden die Schwarzkupferkörner wegen genügenden Antimongehaltes ohne Bleizusatz, höchstens mit etwas Borax auf Spleissscherben mit Fuss gar ge-

macht, und auf je 5 Proc. Schwärze schon 1 Proc. Kupfer zugerechnet. Die dort tolerirten Ausgleichsdifferenzen dürfen $1^1/_4$ Proc. nicht übersteigen, und wird das Mittel aus drei Proben in die Ausgleichstabellen eingesetzt.

Der Kupfergehalt wird von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Proc. angegeben, wobei grössere Silberhälte berücksichtigt werden müssen. Sehr armen Substanzen wird, um wägbare Körner zu erhalten, das drei- bis vierfache Gewicht von dem zu erwartenden Kupfergehalt an Gold zugesetzt, und dieses dann bei der Auswage des Korns in Abzug gebracht.

Das Garmachen auf der Capelle war wohl vor einigen Jahren am Harze noch im Gebrauche, dürfte aber den Kupferproben auf nassem Wege bereits gewichen sein; es ist für bleireiche Schwarzkupfer gut anwendbar und geeignet, und besteht in einem Abtreiben des unreinen Kupfers mit Blei unter gleichzeitiger Vornahme einer zweiten Probe mit reinem Kupfer unter ganz gleichen Verhältnissen, um die Menge des durch Blei verschlackten Kupfers zu erfahren und das Resultat darnach zu corrigiren.

Man bringt auf zwei in der weissglühenden Muffel abgeäthmete Capellen je nach dem Bleigehalt des Schwarzkupfers das gleiche bis vierfache (letzteres bei bleifreien Kupfern) Gewicht kupferfreies Blei, zu welchem man nach erfolgtem Antreiben in die eine Capelle das zu untersuchende Schwarzkupfer, in die andere Capelle ein gleiches Gewicht reinen Kupfers einträgt und recht heiss bis zum Abblicken abtreibt, welches hier deutlicher wahrzunehmen ist, als auf dem Scherben. Gleich nach erfolgtem Blick werden die Kupferkörner in der Capelle noch im Muffelofen mit einem Löffel Borax oder Kohlenstaub überschüttet, dann sofort herausgenommen, in Wasser abgelöscht, ausgestochen, geputzt, geplättet und gewogen. Bei dem abgetriebenen reinen Kupfer erfährt man, wie viel davon durch das Blei verschlackt wurde, und um dieses Gewicht ist das erhaltene Resultat zu corrigiren, sowie auch, wie früher angegeben wurde, auf die Schwärze Rücksicht zu nehmen, und das durch diese verschlackte Kupfer hinzuzuzählen. Oder es wird auch hier auf je 5 oder 10 Pfund Schwärze sowie für jede Bleischwere ein Pfund Kupfer hinzugezählt.

Cornische (englische) Kupferprobe[1]). Nach dieser Methode können nur reine geschwefelte, hauptsächlich von Blei freie Erze untersucht werden, und ist diese Probe ebenfalls sehr ungenau. Man unterscheidet in Cornwallis hauptsächlich zweierlei Arten von Probesubstanzen und zwar a) Erze oder Producte mit über 30 Proc. Kupfergehalt, welche nicht auf Lech verschmolzen werden, und b) Erze oder Producte mit einem Gehalt von unter 30 Proc. Kupfer, welche man vorher zur Entfernung der erdigen Gangarten auf Lech verschmilzt. Man nimmt zur Probe:

[1]) Die „Metallurgie" von J. Percy, 1862, 1. Bd., S. 296. ff.

bei Erzen unter 10 Proc. Kupfergehalt . . . 6,5 g
„ „ von 10 bis 20 „ „ . . . 13,0 „
„ „ „ 20 „ „ und darüber 26,0 „

Zu den sub a) bezeichneten Probesubstanzen werden gezählt: Barrenkupfer, welches sogleich zum Garmachen kommt, Oxyde und Salze des Kupfers, welche vorher auf Schwarzkupfer verschmolzen werden, und Verbindungen des Kupfers mit Schwefel, Antimon und Arsen, welche man zuerst röstet, dann auf Rohkupfer verschmilzt und schliesslich gar macht.

Zu den sub b) bezeichneten Probesubstanzen rechnet man: fremde Schwefelmetalle führende geschwefelte Kupfererze, arme Erze, Schlacken, gemischte oxydische und geschwefelte und solche Erze, welche durch unmittelbare Schmelzung Kupferlech geben, z. B. Buntkupfererz, endlich Erze, die an Schwefel arm sind und eines Zuschlags von Eisenkies bedürfen.

Der Hauptpunkt des Cornwallischen Probirverfahrens besteht in der Concentration des Kupfers in dem Steine, und zerfällt diese Probirmethode in vier Hauptarbeiten:

1) Das Schmelzen auf Stein.
2) Das Rösten des Steins.
3) Das Schmelzen auf Rohkupfer.
4) Das Garmachen.

Rösten und Schmelzen auf Stein. Wenn die erste Operation in einer Röstung besteht, so wird der Tiegel, worin man röstet, auch zu dem darauf folgenden Schmelzen benutzt; wird aber die Röstung in einem Röstscherben vorgenommen, so benutzt man denselben Scherben zum Rösten des Steins. Das Rösten wird bei dunkler Rothgluth vorgenommen, und wird durch etwa 10 Minuten fortgesetzt, so lange, bis sich keine Flämmchen von verbrennendem Schwefel mehr zeigen, dann folgt das Schmelzen auf Stein, wobei die Fluss- und Oxydationsmittel im Ueberschuss gegeben werden, deren Menge nicht unter 40 bis 50 g betragen soll. Ein gutes Verhältniss von Flussmitteln ist 10 g Borax, 10 g Glas, 13 g Kalk und 13 g Flussspath, welches Gemenge aber nicht gewogen, sondern bloss zugemessen wird, da es sich zugleich hauptsächlich darum handelt, dass der Stein im Tiegel sowohl als auch im Inguss vollständig mit Schlacke bedeckt wird. Die Flüsse werden mit dem Erz oder der Probesubstanz mit einem Spatel innigst gemischt in einen Tiegel gebracht und der Tiegel in den Windofen eingesetzt; nach etwa 20 Minuten hört die Gasentwickelung auf, der Inhalt des Tiegels schmilzt ruhig, und nun wird derselbe aus dem Feuer gehoben, geschwenkt, um an den Wänden haftende Theilchen zu vereinigen, und in einen Inguss entleert. Wenn die Schlacke angezogen hat, wird der Inguss in Wasser getaucht, worauf sich Lech und Schlacke besser trennen lassen.

Die Schlacke darf keine Lechkörnchen enthalten, sonst muss sie nochmal mit Schwefel oder Eisenkies umgeschmolzen werden, wobei

man noch einen kleinen Steinkönig erhält, welchen man mit dem ersten vereinigt; die Schlacke ist undurchsichtig, mehr weniger glasig und verschieden gefärbt, löst sich leicht vom Stein ab, und zerspringt unter mässigem Druck in kleine scharfkantige Stücke. Hat man Salz als Decke gebraucht, so darf dasselbe nach dem Schmelzen nicht röthlich gefärbt sein. Stein von guter Beschaffenheit zeigt eine convexe Oberfläche, ist rothbraun, weich, voll Sprünge und leicht zerreiblich; entspricht er in seiner Zusammensetzung dem blue metal, so ist er blau. Er soll 40 bis 60, möglichst 50 Proc. Kupfer enthalten. Ein roher Stein ist matt, grobkörnig, nicht oder nur wenig convex, zeigt eine blasige Oberfläche, ist härter, und wechselt in der Farbe auf dem frischen Bruche je nach seinem Eisengehalte und Kupfergehalte von Grau bis Messinggelb. Der Bruch ist krystallinisch, faserig oder körnig. Feiner Stein ist stark convex, sehr glatt, halbmetallglänzend, nahezu schwarz und zeigt eine glasartige, dichte, dunkel blaugraue Bruchfläche; solcher Stein ist härter, schwerer zerreiblich und schwieriger zu rösten. Die drei Sorten von Stein zeigen folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

	coarse metal	blue metal	white metal
Kupfer . . .	27,74	58,61	72,70
Eisen. . . .	35,05	16,50	5,42

Rösten des Steins. Man zerreibt den erhaltenen Stein in einem Mörser, spült diesen mit etwas Kohlenpulver nach und röstet das Pulver in einem Scherben vorsichtig bei allmälig gesteigerter Temperatur; diese Röstung wird um so schwieriger, je mehr Halbschwefelkupfer in dem Stein enthalten ist, und gesinterte Posten müssen mit Anthrazitpulver aufgerieben und weiter geröstet werden. Das Röstgut muss zu Beendigung der Röstung, welche 40 bis 45 Minuten dauert, noch pulverig sein, und die Röstung ist beendet, wenn kein Geruch von schwefliger Säure mehr wahrnehmbar ist. Das Abrösten in Tiegeln, welche zu diesem Behufe schräg gestellt sein müssen, ist weniger empfehlenswerth.

Schmelzen auf Rohkupfer. Als Flussmittel werden hierbei hauptsächlich Weinstein und Salpeter verwendet; im Laboratorium der Bergschule zu London sind die folgenden Grenzverhältnisse angenommen:

	1	2	3
Natriumcarbonat . .	3 bis 10 g	— bis — g	3 bis — g
Weinstein	3 „ 10 „	3 „ 13 „	3 „ 6 „
Salpeter	— „ — „	0,5 „ 3 „	— „ — „
Borax	1 „ 2 „	1 „ 2 „	— „ — „
Kohlenpulver . . .	— „ — „	— „ — „	0,3 „ 0,6 „

Das dritte Beschickungsrecept gilt für Gar- und Rohkupferschlacken, welche direct auf Rohkupfer verschmolzen werden; ockrigen Erzen, welche man ebenso behandelt, wird zu möglichst vollständigem Ausbringen des Kupfers, wenn Kieselerde und wenig oder gar kein Kalk und Eisenoxyd gegenwärtig ist, 1,3 bis 3 g von Salpeter und Weinstein

zugesetzt. Das geröstete Gut wird mit den Flussmitteln gemischt, in einen Tiegel geschüttet, und binnen 10 bis 15 Minuten in scharfer Hitze zum Fluss gebracht; wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, wird der Tiegel in einen Inguss entleert und derselbe durch Eintauchen in Wasser abgekühlt. Die Schlacke soll schwarz und glasig sein und keine rothen Flecken oder Streifen zeigen, welche von einem Mangel an Reductionsmitteln herrühren, und der Kupferkönig soll sich leicht und sauber von der Schlacke trennen lassen. Kupferhaltende Schlacken müssen umgeschmolzen werden. Der Einfluss fremder Beimengungen bei dem Rohkupferschmelzen wurde bereits bei der deutschen Kupferprobe erörtert. Eisen macht das Rohkupfer blässer, härter, und seine Oberfläche ist weniger convex, Zinn macht es härter, aussen mehr braun, ohne auf den Bruch bis auf die blässere Farbe desselben Einfluss zu nehmen, ein Bleigehalt ist im äusseren Aussehen des Kupferkorns nicht erkennbar, aber am Bruche ist es matt, körnig und blaugrau; Antimon und Arsen macht es hart, spröde und graugelb auf dem Bruche, Zink macht es mehr gelb und der Bruch wird mehr faserig krystallinisch.

Das Garmachen. Hiezu benutzt man den zum Rohkupferschmelzen verwendeten Tiegel, welchen man im Windofen zuerst in helle Glühhitze versetzt; hierauf wird das Rohkupfer rasch eingetragen, der Ofen dann so weit geschlossen, dass man das Kupfer im Tiegel beobachten kann, und wenn die anfangs trübe Oberfläche des Metalls helle und glänzende Ränder annimmt, und die Mitte ein helles, blaugrünes Licht verbreitet (wenn sich das „Auge“ oder der „Stern“ zeigt), schüttet man den garenden Zuschlag, d. i. rohen weissen Fluss auf, lässt diesen bei geschlossenem Ofen zwei Minuten lang einwirken, nimmt dann den Tiegel heraus, und entleert ihn in einen Inguss. Das Garmachen soll nicht mehr als 5 bis 10 Minuten dauern; manchmal wird auch etwas Kochsalz mit dem rohen Fluss zugesetzt, welches die zu rasche Einwirkung desselben mässigt, und zur Abscheidung des Bleies, Antimons u. s. f. beiträgt. Sehr unreinen Rohkupfern wird bei dem Garmachen etwas Borax zugegeben, wobei das eingeschmolzene Korn rascher blank wird, weil der Borax die fremden Oxyde (Eisen, Zinn, Blei u. s. w.) aufnimmt. Wird der Rohkupferkönig mehrmal hinter einander mit den garenden Flüssen geschmolzen, so nennt man dies das „Waschen“.

Die Schlacke vom Garschmelzen wird zerrieben, mit Weinstein zweimal umgeschmolzen und ausgegossen, auf eingeschlossene Kupferkörner untersucht, und diese mit dem Garkupfer verwogen.

Sonstige Probirverfahren. Oxydirte Erze werden reducirend solvirend verschmolzen und das Schwarzkupferkorn gar gemacht; wenn solche Erze arm sind, werden bei dem Schwarzmachen Blei oder Arsen zur Ansammlung des Kupfers, und wenn sie stark quarzig sind, Hammerschlag zugesetzt, oder grössere Mengen davon werden vorher einem Concentrationsschmelzen unterworfen und das erhaltene Lech weiter in bekannter Weise probirt.

Schlacken werden entweder je 5 g mit 5 g schwarzen Flusses und 5 g Glas unter einer Kochsalzdecke eingeschmolzen, oder wenn sie arm sind, je nach ihrem Kupfergehalt mit 5 bis 50 Proc. Arsen und 50 Proc. Borax und Glas unter einer Kochsalzdecke geschmolzen.

Kupferlegirungen können mit Ausnahme von Schwarzkupfern und Rohkupfern nur auf nassem Wege untersucht werden. Schwarzkupfer, Rohkupfer und Ofensauen werden sogleich mit Borax auf dem Scherben gar gemacht, doch wird wegen ihrer Hochhältigkeit an Kupfer nur etwa 0,5 g davon zur Einwage genommen.

Die Kupferproben auf trockenem Wege brauchen sehr viel Uebung und kommen immer mehr ausser Gebrauch.

Kupferproben auf nassem Wege. Gewichtsanalytische Proben.

Bestimmungen als metallisches Kupfer. Die modificirte schwedische Probe nach B. Kerl. Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung durch metallisches Eisen und Wägen des metallischen Kupfers; doch dürfen keine anderen durch Eisen fällbaren Metalle zugegen sein.

Man wägt 5 g des fein geriebenen Erzes oder Productes ab, digerirt dieselben mit Königswasser bis zur völligen Zersetzung und dampft unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockene; man nimmt dann in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem heissen Wasser auf, filtrirt ab, wäscht mit heissem Wasser den Rückstand gut aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf blankem Eisenblech keinen rothen Flecken von Kupfer mehr hinterlässt, erhitzt zum Kochen, bringt eine Lamelle starken, blanken Eisenblechs oder einige 4 bis 5 mm dicke Eisendrahtstiften in die Lösung und kocht so lange, bis die Lösung entfärbt ist und ein hineingetauchter blanker Claviersaitendraht sich nicht mehr kupferroth färbt. Nach beendeter Fällung, die am besten in einer Porcellanschale geschieht, verdünnt man stark mit heissem Wasser, rührt mit einem Glasstab gut um, lässt absetzen und decantirt vorsichtig ab, giesst dann wieder warmes Wasser auf, reibt das Kupfer von dem Eisen mit den Fingern gut ab, lässt abermals absetzen, und wäscht noch zwei- bis dreimal das gefällte Kupfer mit heissem Wasser aus. Man decantirt endlich zum letzten Male, wobei etwas feine, von dem Eisen herrührende Kohlentheilchen mit fortgewaschen werden, und man Acht haben muss, dass nicht auch Kupferflitterchen mitgehen; das Kupfer wird dann in ein tarirtes Platinschälchen gespült, das Wasser mit Löschpapier möglichst aufgesogen, und das Kupfer noch feucht in dem Schälchen in einen von sauren Dämpfen frei

erhaltenen Trockenapparat gebracht, wo es so lange getrocknet wird, bis zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen.

Vor dem Einbringen des Eisens in die Kupferlösung muss dieselbe hinlänglich verdünnt sein, weil sich sonst das Kupfer zu sehr festsetzt und sich vom Eisen nicht weglösen und wegwaschen lässt. Gegenwart von Silber und Blei in der zu untersuchenden Substanz sind insofern unschädlich, als ersteres als Chlorid, letzteres als Sulfat bei der Auflösung zurückbleibt. Metalle der Gold-Platingruppe sind aus der Lösung durch Fällung der Kupfer- und Eisengruppe mit Schwefelnatrium zu scheiden, und die gefällten und abfiltrirten Schwefelmetalle dann nach dem Auswaschen auf und Abwaschen von dem Filter wie die Probesubstanz zu behandeln, oder man digerirt zuerst mit Salpetersäure, wobei Antimon und Zinn zurückbleiben, und dampft dann nach geschehener Filtration unter Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure zur Trockne. Wenn aber Quecksilber gegenwärtig ist, so bringt man das getrocknete Kupfer in ein Porcellanschälchen und überführt es durch Glühen in der Muffel in Kupferoxyd, wobei das Quecksilber verflüchtigt wird.

100 Gewichtstheile Kupferoxyd enthalten 79,88 Thle. metallisches Kupfer. Bei Gegenwart von Wismuth wird die Probe zu umständlich, und ist dann eine der anderen Methoden zu wählen.

Nach F. Mohr[1]) bestimmt man das Kupfer durch Ausfällung in metallischem Zustande in der folgenden Weise: 5 bis 10 g der Probesubstanz werden fein gepulvert, mit Schwefelsäure, Wasser und etwas Salpetersäure in einer bedeckten Porcellanschale erwärmt, darin zur Trockne gedampft, und zuletzt die Hitze bis zum Verbrennen etwa ausgeschiedenen Schwefels und der Verflüchtigung freier Säure gesteigert, sodann erkalten gelassen, Salpetersäure und nur wenig Schwefelsäure zugesetzt und in gleicher Weise verfahren, endlich dieselbe Operation bloss mit Zusatz von Salpetersäure wiederholt. Hierdurch wird alles Eisenoxyd in schwer lösliches Salz verwandelt, Blei, Zinn und Antimon abgeschieden, und bei dem Aufnehmen in Wasser und Kochen des Rückstands nach dem Erkalten das Kupfersulfat mit nur sehr wenig Verunreinigungen in Lösung gebracht; man filtrirt in eine Platinschale ab, setzt etwas Salzsäure zu, und wenn sich Silber abscheiden sollte, filtrirt man nach dem Absetzen wieder in eine Platinschale und erwärmt unter Zusatz einiger Stückchen reinen Zinks. Das Kupfer setzt sich am Platin und dem Zink ab, und wenn alles ausgefällt ist (zu dessen Erkennung die Prüfung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff empfohlen wird), wird das Kupfer vom Zink abgewaschen, absetzen gelassen, decantirt und heisses mit Salzsäure angesäuertes Wasser aufgegossen, worauf das gefällte Kupfer schön rosenroth erscheint; man wäscht schliesslich rasch mit kochendem Wasser vorsichtig ab, um nichts zu verlieren, trocknet auf dem Wasserbade, und wägt, nachdem man die Schale in einem Exsiccator er-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 1, S. 143.

kalten liess, diese sammt Inhalt aus, bis zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen. Das Mehrgewicht über die Tara der Platinschale gibt das metallische Kupfer an. Wesentlich für diese Bestimmung ist, dass das Kupfer mit der atmosphärischen Luft nicht in Berührung komme, so lange bei dem Waschen desselben freie Säure in den Waschwassern enthalten ist, und dass aus dem aufgeschlossenen Erz alles Kupfer extrahirt sei, wovon man sich durch Prüfung des ungelösten Rückstandes überzeugen muss.

Nach A. Classen[1]) erhält man sehr genaue Resultate, wenn man statt des Zinkes in Stangen gegossenes Cadmium anwendet; das Cadmium löst sich nicht so stürmisch in Säuren, wie das Zink, und das Verfahren soll grössere Reinheit bieten. Es soll jedoch nicht gewalztes Cadmium angewendet werden, weil ein solches hauptsächlich in stark sauren Lösungen leicht in kleine Stücke zerfällt und dann schwieriger zu entfernen ist.

Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse. Nach Lukov[2]) verfährt man folgends: 1 bis 2 g der rohen Erze (bloss Bitumen und Kohle enhaltende Erze werden gebrannt) werden in ein kleines Becherglas gebracht, die inneren Seiten des Glases mit 2 bis 3 cbcm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht abgespritzt, 10 bis 15 Tropfen reine concentrirte Schwefelsäure und 10 bis 20 Tropfen Salzsäure hinzugesetzt, das Becherglas mit einem in der Mitte 18 bis 20 mm weit durchbohrten Uhrglase bedeckt, und auf dem Sandbad anfangs mässig, zuletzt so stark erhitzt, bis alle Schwefelsäure verdampft ist. Der Zusatz der Schwefelsäure hat den Zweck, die oxydirende Wirkung der Salpetersäure zu beschleunigen, und den Kalk in schwer lösliches Salz zu verwandeln; der Boden des Bechergläschens von etwa 50 mm Höhe soll flach sein, damit die Salzlage sich überall gleich stark absetzt. Wenn das Becherglas erkaltet ist, wird zunächst der Salzrückstand mit einem spitzen Glasstab an einigen Stellen durchstochen, der Glasstab und das Deckelglas mit auf das sechsfache Volum verdünnter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in das Becherglas und dann die Seitenwände mit so viel dieser Säure abgespritzt, dass das Glas etwa zur Hälfte damit gefüllt ist, hierauf einige Tropfen Weinsäurelösung[3]) zugefügt, und nun in das Becherglas vorsichtig eine Drahtspirale eingestellt, welche aus einem etwa 1 mm starken und 20 cm langen Platindraht hergestellt ist; bei vorsichtigem Einsetzen der Drahtspirale bleibt die Flüssigkeit in dem Bechergläschen klar. Man stellt jetzt ein an einem Platindraht durch Umlegen befestigtes, cylinderförmig zusammengebogenes und vorher genau gewogenes

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 96, S. 259. Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 4, S. 437.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 8, S. 23 und Bd. 11, S. 1.

[3]) Zur völligen Abscheidung des Silbers mit dem Kupfer; der durch Cupellation ermittelte Silbergehalt wird dann von dem Gewichte des Kupfers in Abzug gebracht.

Platinblech von 60 mm Länge und 30 mm Breite so in das Becherglas, dass die untere Kante des Blechs noch etwa 2, bis höchstens 3 mm von den Windungen der Spirale absteht, und dass das die Verlängerung der Spirale bildende, vertical aufwärts stehende Drahtende nahezu in der Achse des Platincylinders sich befindet; der Cylinder wird durch eine Klemmschraube gehalten, welche an einem Arm angebracht ist, der auf einem Stativ auf und ab verschiebbar ist und mit dem Zinkpole der galvanischen Batterie verbunden wird, während der von der Spirale aufstehende Draht mit dem Kupferpole der Batterie in Verbindung gesetzt wird.

Sehr bald überzieht sich nun das den negativen Pol bildende Platinblech mit metallischem Kupfer, dessen vollständige Ausfällung man daran erkennt, dass ein auf den Platinblechcylinder aufgesetztes und in die Flüssigkeit tauchendes Häkchen von Platindraht nicht mehr roth von ausgeschiedenem Kupfer wird, sondern blank bleibt. Wenn alles Kupfer ausgefällt ist, wird das cylinderförmig gerollte Platinblech ohne die galvanische Kette zu lösen, ausgehoben, dann die Schrauben gelöst, das Platinblech sammt dem Kupfer in ein mit heissem Wasser gefülltes Gefäss mehreremale eingetaucht, wo sich die Salzränder und geringe Mengen Gyps lösen, nach diesem Waschen noch mit Alkohol abgespült, und in einem Trockenapparat bei 75° R. getrocknet. Das trockene Platinblech wird dann gewogen, durch dessen Mehrgewicht man die ausgefällte Kupfermenge erfährt.

Der bei dieser Probe mit 4 bis 6 Krüger'schen Elementen (Fig. 92) in Verbindung gebrachte Apparat zur Fällung des Kupfers ist in Fig. 114 dargestellt.

Fig. 114.

Die Kupferbestimmung auf elektrolytischem Wege hat den wesentlichen Vortheil, dass die vorzunehmenden Arbeiten alle reinlich sind, alle Erscheinungen der Probe bis zum Ende derselben mit den Augen verfolgt und eingetretene Störungen leicht wahrgenommen werden können, dass die Reinheit des gefällten Kupfers an seiner Farbe erkennbar ist, und in derselben Zeit mehrere Proben, je nach der Anzahl der vorhandenen Apparate zur Ausführung gelangen können, dass endlich die Vornahme der Proben mit Ausnahme des ein- für

allemal für den Apparat ausgelegten Betrags billig ist, und wenig Reinigungsarbeiten vorzunehmen sind.

Wenn mit dem Kupfer gleichzeitig Silber gegenwärtig ist, ist es besser, ersteres vorher abzuscheiden. Hiezu ist nöthig, dass man den Silbergehalt der Probesubstanz kennt; sodann werden 2 g derselben vorsichtig und vollständig mit Salpetersäure aufgeschlossen, und das Silber genau durch so viel Cubikcentimeter Zehntelnormalkochsalzlösung ausgefällt, als Milligramme davon in der Probe enthalten sind, worauf die Lösung mit Ammon neutralisirt wird und 15, höchstens 20 cbcm Salpetersäure zugesetzt werden. Man filtrirt dann in ein cubicirtes Gefäss von Glas und füllt das Filtrat bis genau zur Marke von 200 cbcm auf. Gegenwart von Sulfaten, sowie Anwesenheit von Salzsäure sind zu vermeiden, weshalb die Ausfällung des Silbers genau mit der Zehntelkochsalzlösung oder einer gleichwerthigen genau gestellten verdünnten Salzsäure geschehen muss, weil jede Spur freier Salzsäure die Abscheidung des Kupfers in fester Form stört. Da ferner das Ausheben des gefällten Kupfers mit dem Platinblech ohne Auslösung des galvanischen Stromes nicht leicht möglich ist, so ist es nothwendig, die saure Flüssigkeit, aus welcher das Kupfer gefällt wurde, vorher zu entfernen, ehe man den galvanischen Strom unterbricht, weil die saure Flüssigkeit nach Unterbrechung des Stroms wieder etwas, und um so mehr von dem bereits gefällten Kupfer löst, je grösser die Oberfläche des Platinblechs ist. Die zu diesem Zwecke zu Eisleben angewendete Methode ist in der citirten Quelle angegeben, lässt sich aber auch durch Absaugen der Flüssigkeit mittelst Pipetten und Nachgiessen heissen Wassers erreichen.

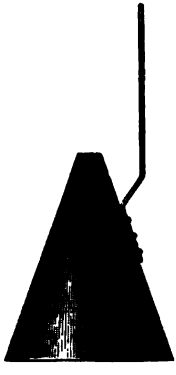
Von allenfalls mit dem Kupfer in den Probesubstanzen vorkommenden Metallen werden Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Alkali-, Erd- und alkalische Erdmetalle gar nicht, am positiven Pol als Superoxyde Blei und Mangan vollständig, das Silber zum Theil, am negativen Pol in regulinischer Form Quecksilber und Wismuth ausgefällt, wovon das Quecksilber vor dem Kupfer und das Wismuth erst dann niedergeschlagen wird, wenn schon der grösste Theil des Kupfers abgeschieden ist. In welcher Weise die Gegenwart von Silber unschädlich gemacht wird, wurde schon oben angegeben; Quecksilber und Wismuth aber dürfen in dem zu untersuchenden Körper nicht enthalten sein. Arsen und Antimon werden, obzwar erst längere Zeit nach Ausfällung des Kupfers, aber doch auch aus ihren Verbindungen, in welchen sie als Säure gegenwärtig sind, abgeschieden, dürfen demnach auch nicht zugegen sein; das Antimon wird übrigens bei dem Lösen in Salpetersäure entfernt.

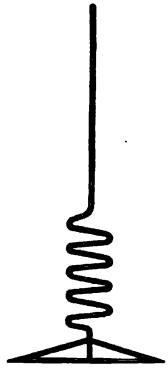
Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers ist ausser im Mannsfeldschen auch auf den Hütten des Unterharzes bei Untersuchung der Erze in Uebung, und wird hiezu das von der Schwefelsäureprobe auf Blei erhaltene Filtrat verwendet, welches man auf 1 Liter verdünnt, davon 250 cbcm abpipettirt, Schwefelwasserstoff einleitet, bei Gegenwart von Arsen und Antimon den Niederschlag mit Schwefelammonium be-

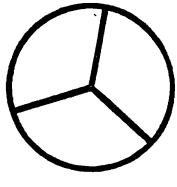
handelt, um die Sulfide dieser beiden Metalle auszuziehen, sodann den Niederschlag in 25 bis 30 cbcm mässig concentrirter Salpetersäure löst, mit Wasser verdünnt, filtrirt, und das Kupfer aus dem Filtrat galvanisch fällt.

Nach im Laboratorium zu Eisleben [1]) vorgenommenen Versuchen eignet sich die elektrolytische Bestimmung des Kupfers auch sehr gut, um den Halt in kupferreichen Geschicken zu bestimmen. Man nimmt dort 2 g der Probesubstanz, digerirt dieselben mit 40 cbcm Königswasser oder Salpetersäure und 4 cbcm einer zu gleichen Theilen mit Wasser verdünnten Schwefelsäure bis zur Trockne, und verbrennt den ausgeschiedenen Schwefel durch stärkeres Erhitzen; um Verluste möglichst zu vermeiden, muss bei dem Lösen, Abdampfen und Wegbrennen des Schwefels sehr vorsichtig verfahren werden. Die Lösung davon, welche die neutralen Sulfate enthält, wird nun zur Entfernung des Silbers mit der eben justen Menge ganz verdünnter, ihrem Wirkungswerthe nach bekannter Salzsäure versetzt, wie vordem angegeben wurde, sodann in das zum Fällen des Kupfers bestimmte Becherglas filtrirt, 20 cbcm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht zugesetzt und das Filtrat auf 200 cbcm verdünnt.

Fig. 115. Fig. 116.







Man rührt jetzt gut um, stellt die etwa 16 g wiegende Platinspirale in das Glas und hängt den conischen Mantel von Platin (Fig. 115 und 116) im Gewicht von etwa 20 g so nahe an dieselbe, dass er nur $^1/_2$, bei sehr kupferreichen Legirungen höchstens 1 Centimeter von dem Fuss der Platinspirale absteht. Der Platinmantel wird von conischer Form angewendet und ist an einigen Stellen geschlitzt, weil bei Anwendung eines cylindrischen Mantels hauptsächlich bei eisenreichen Probesubstanzen sich an der negativen Elektrode durch Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenoxydul braunschwarze Färbungen zeigten, welche mit

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 11, S. 1.

der Kupferausfällung zunahmen und sich stets ausserhalb des Platincylinders zeigten, wo die Sauerstoffentwickelung sehr gering war, während im Innern des Cylinders, wo reichlich Sauerstoff ausgeschieden wurde, solche Färbungen nicht sichtbar waren; dieser conische geschlitzte Mantel verhütet nicht nur Verspritzungsverluste am positiven Pol (Spirale), sondern gestattet auch die für eisenreiche Substanzen unerlässliche Vertheilung des im Innern des Kegels frei werdenden Sauerstoffs, wodurch die partielle Reduction der freien Salpetersäure zu Stickoxyd und des Eisenoxyds zu Eisenoxydul, hiermit die schwarzbraune Färbung der Probeflüssigkeit vermieden wird.

Nach etwa 18 Stunden hat sich alles Kupfer fest und glänzend an dem Platinmantel abgesetzt; man prüft nun, indem man mittelst einer Spritzflasche den Flüssigkeitsspiegel etwas auffüllt, und wenn nach $^1/_2$ Stunde die früher über der Solution gestandenen, blank gebliebenen Stellen des Platinmantels keinen Ueberzug von Kupfer mehr zeigen, ist die Fällung beendigt. Man verdrängt jetzt die saure Flüssigkeit aus dem Glase durch Brunnenwasser, bis die Waschwasser nicht mehr sauer reagiren, löst dann erst die Schrauben von den Drähten des galvanischen Apparates und verfährt, wie früher angegeben wurde.

Antimon, Arsen, Wismuth und Selen dürfen nicht gegenwärtig sein, da sie sich nach dem Kupfer ausfällen, an dasselbe anlegen und es an der Oberfläche schwärzen. Das Arsen wird zu Eisleben entfernt, indem man den gewaschenen Platinconus kurze Zeit in der Muffel glüht, wodurch der dunkle Ueberzug entfernt und das Kupfer oxydirt wird; man stellt dann den nach dem Glühen erkalteten Kegel in ein kleines Becherglas, verbindet ihn mit dem Kupferpol einer kleinen Batterie, hängt einen vorher gewogenen Platincylinder darüber, welchen man mit dem Zinkpole verbindet, setzt eine genügende Menge mit 6 Theilen Wasser verdünnter Salpetersäure hinzu, und wenn sich das Kupfer an dem äusseren Cylinder abgesetzt hat, wird es, wie oben angegeben, gewaschen und getrocknet. Die Manipulation wird so zwar um einige Stunden verzögert, gibt aber zuverlässige Resultate.

Zu Eisleben sind 12 grosse Batterien à 6 Elemente nach Pinkus (Fig. 93) und ebenso viel kleine Batterien à 3 Elemente für Duchführung der currenten Proben aufgestellt; von ersteren werden täglich 12 Proben, von letzteren täglich 24 Proben beendigt, welche von je einer Person mit Leichtigkeit vollführt werden. Die grossen Batterien sind übersichtlicher, reinlicher und billiger, leichter und bequemer zu reinigen und geben stärkere und constantere Ströme. Die äusserste Windung der Drahtspiralen in den Fällapparaten ist so weit ausgebogen, dass sie den Innenrand des Glases berührt, damit das gerade Drahtende bei dem Einstellen der Spirale vertical in der Mitte des Glases aufsteht.

3) Bestimmung des Kupfers als Sulfür. 1 bis 5 g der Probesubstanz werden in Königswasser aufgeschlossen, etwas Schwefelsäure dann zugesetzt und so lange erhitzt, bis dicke, weisse Nebel von Schwefel-

säurehydrat zu entweichen beginnen, hierauf verdünnt und filtrirt; das Filtrat wird zum Kochen gebracht, und aus einer grösseren Pipette so lange Natriumhypposulfitlösung zulaufen gelassen als noch ein Niederschlag entsteht, und bis die Probeflüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel sich milchig zu trüben beginnt. Man setzt das Kochen fort bis der Niederschlag sich ballt, wobei man aber Acht haben muss, weil der Inhalt des Glases stösst, filtrirt dann heiss ab und wäscht mit heissem Wasser gut in die Spitze des Filters. Das Auswaschen muss rasch geschehen, weil leicht etwas Kupfer oxydirt wird und als Sulfat durch das Filter geht, welches farblos sein muss, wenn nicht Kupfer und Nickel gegenwärtig sind; der Niederschlag wird dann mit dem Filter scharf getrocknet, hierauf vom Filter vorsichtig abgelöst, das vom Schwefelkupfer möglichst befreite Filter in einem Porcellantiegel verascht, und der Niederschlag dazugegeben, der Tiegel mit einem Deckel verschlossen, und ober der Weingeistlampe mässig so lange erhitzt, als noch blaue Flämmchen von verbrennendem Schwefel herausschlagen. Das Einfachschwefelkupfer übergeht hiebei in Halbschwefelkupfer, das eine Atom Schwefel aus dem Schwefelkupfer und der mechanisch beigemengte von dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel herrührende Schwefel werden ausgetrieben, und der entweichende Schwefel verbrennt bei seinem Austritt; nach Aufhören der herausschlagenden Flämmchen lässt man den Tiegel bedeckt erkalten und wägt. 100 Gewichtstheile Halbschwefelkupfer enthalten 79,89 Proc. Kupfer.

Die Ausfällung mit unterschwefligsaurem Natron ist bequemer als mit Schwefelwasserstoffgas, weil jene rascher geschieht und die heisse Flüssigkeit auch schneller filtrirt, demnach die Proben früher beendigt sind; bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff muss dieser in die heisse Lösung mindestens eine Stunde lang eingeleitet werden, wenn die Abscheidung des Kupfers vollständig erfolgen soll. Antimon und Zinn müssen, wenn sie in der Probesubstanz gegenwärtig sind, bei der Auflösung durch Digestion mit Salpetersäure und Abfiltriren geschieden werden, Blei und Silber bleiben bei der Behandlung mit Königswasser und Zusatz von Schwefelsäure zurück, Quecksilber und Arsen werden bei dem Ausglühen verflüchtigt, dagegen erhält man bei Anwesenheit von Cadmium und Wismuth zu reiche Resultate, und ist die Probe dann nicht anwendbar.

Ein Glühen des Niederschlags in einem Rose'schen Tiegel unter Zumengung von Schwefel und Zuführung von Wasserstoffgas ist zwar genauer, doch ist der Fehler, welcher bei Ausführung der Probe in der angegebenen Art entstehen kann, unbedeutend, sofern alle übrigen Arbeiten richtig ausgeführt werden, da Kupferoxyd, das sich beim Nachsehen während des Glühens in einem gewöhnlichen Tiegel bildet, dieselbe Menge Kupfer enthält, wie das Kupfersulfür. In der oben angegebenen Art ist die Probe einfacher durchzuführen.

Zur Bestimmung des Kupfers als Sulfür in kupferhaltenden Kiesen, Abbränden und den ausgelaugten Rückständen der Abbrände gibt Fresenius[1]) das folgende Verfahren an: Etwa 8 bis 10 g des höchst fein gepulverten und bei 100° C. mehrere Stunden hindurch getrockneten Pulvers werden in ein mit Stopfen (am besten Glasstopfen) verschliessbares Glasröhrchen noch warm eingefüllt und nach dem Abkühlen mit dem Röhrchen gewogen, sodann von Kiesen etwa 5 g, von den unausgelaugten und ausgelaugten Abbränden aber 3 bis 4 g in ein Kölbchen ausgeschüttet, und das wieder verschlossene Röhrchen zurückgewogen, wodurch man das Gewicht der zur Probe genommenen Menge an Probesubstanz erfährt.

Der Kies wird mit 6 bis 7 cbcm Salzsäure von 1,17 specif. Gewicht übergossen und erwärmt, sodann nach und nach 20 bis 22 cbcm Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht hinzugesetzt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, und mehrere Stunden in dem schiefgestellten Kolben unter mässigem Erhitzen digerirt. Nach erfolgter Zersetzung giesst man den Inhalt des Kolbens in eine Porcellanschale, spült den Kolben zweimal mit je 10 cbcm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht nach und stellt denselben einstweilen bei Seite; man verdampft nun den Inhalt der Porcellanschale im Wasserbade fast zur Trockne, setzt 20 cbcm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht hinzu, erwärmt, verdünnt mit Wasser und filtrirt in einen etwa $^1/_2$ Liter fassenden Kochkolben, spült auch den Auflösungskolben mit Wasser dazu nach, und bringt allfällige Reste des Ungelösten aus diesem Kolben auf das Filter. Das Filter trocknet man, äschert es ein, behandelt den zum Theil aus Bleisulfat bestehenden Rückstand mit 1 cbcm Königswasser (aus 3 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure bereitet), verdampft zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit 5 cbcm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, verdünnt etwas, und filtrirt die das Chlorblei mit allenfalls noch etwas Kupfer enthaltende Lösung zu der Hauptlösung, die auf etwa 400 cbcm gebracht wird.

Die Abbrände (ausgelaugte oder unausgelaugte) werden in einem Kochkolben mit 24 cbcm Salzsäure von 1,17 specif. Gewicht und 6 cbcm Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht bis zur völligen Zersetzung digerirt, die Lösung verdünnt, abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet, das Filter eingeäschert, und der Rückstand im Tiegel mit 1 cbcm Salzsäure von 1,17 specif. Gewicht und einigen Tropfen Salpetersäure behandelt, zur Trockne gebracht, hierauf mit 2 cbcm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht erwärmt, die Lösung verdünnt und zu der Hauptlösung filtrirt, welche ebenfalls auf 400 cbcm gebracht wird.

Aus den Lösungen wird das Kupfer unter Erwärmen auf 70° C. durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet; er ist rothbraun und enthält viel Schwefel, Schwefel-

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie, Bd. 16, S. 335.

arsen, Schwefelblei und etwas Schwefelantimon neben Schwefelkupfer, der Niederschlag von den Abbränden enthält viel weniger Schwefelarsen, und jener von den ausgelaugten Abbränden besteht grösstentheils aus Schwefel.

Den Niederschlag bringt man auf ein Uhrglas, äschert das Filter in einem Porcellantiegel ein, bringt dann den Niederschlag hinzu, und erhitzt unter einem guten Dunstabzug zuletzt zum Glühen; man setzt dann 5 cbcm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht hinzu, erwärmt, filtrirt in eine Porcellanschale, und wäscht aus, dann äschert man das Filter von Neuem ein, erwärmt mit 2 cbcm derselben Salpetersäure, verdünnt, filtrirt zu der Hauptlösung und wäscht das Filter aus. Die das Kupfer und Blei als Nitrate enthaltende Lösung versetzt man mit 12 cbcm verdünnter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade, bis alle Salpetersäure verjagt ist, setzt etwas Wasser zu und filtrirt das Bleisulfat ab, welches man mit Schwefelsäure haltendem Wasser auswäscht. Im Filtrat fällt man das Kupfer wieder bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht, trocknet und glüht das Schwefelkupfer mit der Filterasche unter Beimengung von Schwefel in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom.

Kupferoxyd, Kupferoxydul und Kupfersulfat können direct mit Schwefelpulver gemengt im Rose'schen Tiegel bei Zuführung von Wasserstoff in Kupfersulfür verwandelt und so der Kupfergehalt bestimmt werden.

Volumetrische Proben. (Fällungsanalysen.)

1) Bestimmung des Kupfers als Ferrocyankupfer nach Galetti. Diese Methode eignet sich am besten zur Untersuchung der Kupferkiese und kupferhaltenden Eisenkiese und wird folgends ausgeführt [1]). Man digerirt 1 g der Probesubstanz mit concentrirter Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung, setzt dann 10 cbcm Salzsäure hinzu, kocht bis zum halben Volumen ein, verdünnt, und fällt das Eisen mit im Ueberschuss zugesetzten Ammoniak. Man kocht hierauf, und setzt so viel Essigsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eine smaragdgrüne Farbe angenommen hat, worauf man umschüttelt, wieder zwei Minuten lang kocht, und abermals Ammoniak zusetzt; man filtrirt dann den Eisenniederschlag ab, und wäscht mit saurem essigsaurem Ammoniak gut aus, das man sich durch Neutralisation von 20 Gewichtstheilen Essigsäure mit Ammon, und Zusatz von 15 Gewichtstheilen Essigsäure mit 585 Gewichtstheilen Wasser bereitet. Bei dem jetzt folgenden Ansäuern hat man einen erheblichen

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie, Bd. 4, S. 213, Bd. 8, S. 135 u. Bd. 14, S. 189.

Ueberschuss an Essigsäure zu vermeiden, weshalb man hiezu eine verdünnte Lösung von 1 Theil Essigsäure mit 10 Theilen Wasser verwendet.

Armen, nicht über 6 Proc. Kupfer haltenden Erzen wird bei der Auflösung 0,1 g reines Kupfer zugesetzt und schliesslich in Abrechnung gebracht, von über 12 Proc. Kupfer haltenden Erzen wird nur 0,5 g zur Probe eingewogen. Zink, Nickel und Kobalt müssen vor Ausführung der Probe vom Kupfer getrennt werden, weshalb man die diese Metalle führenden Erze zuerst in Lösung bringt, dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse Flüssigkeit das Kupfer ausfällt, abfiltrirt, den Rückstand am Filter wieder löst und weiter wie oben angegeben behandelt.

Bereitung der Titreflüssigkeit. Die Lösung von Ferrocyankalium bereitet man durch Auflösen von 50,225 g des Salzes in so viel Wasser, dass die Lösung 1000 g wiegt, und wird empfohlen, Probe und Titrebestimmung mit nahe denselben Mengen und gleichen Flüssigkeiten vorzunehmen; den Titre bestimmt man auf eine Kupferlösung, welche man durch Lösen von 0,2 g reinen Kupfers in Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak, Ansäuern mit Essigsäure und Versetzen mit saurem essigsaurem Natron auf $^1/_2$ Liter Volumen darstellt.

Dem mit der ganz verdünnten Essigsäure angesäuerten Filtrat setzt man nun aus einer Bürette die Ferrocyankaliumlösung hinzu, und wenn bei weiterem Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, ist die Probe beendet. Erwärmen bis 40° C. befördert das Absetzen des Ferrocyankupfers. Man nimmt zweckmässig zwei Proben vor, und betrachtet die erste als Vorprobe, setzt bei der zweiten Probe etwas weniger des Reactivs, als bei der ersten, jedoch auf einmal zu, und titrirt scharf aus.

2) Kupferbestimmung mit Schwefelnatrium nach Pelouze. Die Probe beruht auf der grösseren Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel, als die anderer Metalle zu demselben, indem das Kupfer aus heisser ammoniakalischer Lösung durch Schwefelnatrium früher gefällt wird, als andere Metalle, und ist diese Methode besonders für Kupferlegirungen (Schwarz- und Rohkupfer) anwendbar. Die Beendigung der Ausfällung wird durch die völlige Entfärbung der blauen Lösung angezeigt.

Man nimmt 1 g zur Probe, das man mit Königswasser völlig zersetzt, mit Ammoniak übersättigt, nochmal heiss stellt und dann filtrirt. Gegenwart von Eisen erfordert ein nochmaliges, manchmal ein zweimaliges Auflösen des Niederschlags und Wiederfällen mit Ammon, um alles Kupfer zu extrahiren, Anwesenheit von Arsen beeinträchtigt, weil Eisenarseniat mit brauner Farbe zum Theil in Ammoniak löslich ist, das Resultat und die Erkennung des Reactionsendes. Die auf 60 bis 80° C. erhitzte Lösung wird bis zum Entfärben mit einer Schwefelnatriumlösung titrirt, deren Titre so gestellt ist, dass 1 cbcm etwa 0,01 g Kupfer ausfällt; zur Titrestellung dient eine Kupferlösung, welche 10 g Kupfer im Liter enthält, und wovon 20 cbcm = 0,2 g Kupfer abpipettirt werden,

welche man mit Ammoniak übersättigt, verdünnt und heiss bei 60 bis 80° C. titrirt. Bei dem Titriren der heissen Lösung von der angegebenen Temperatur hat der Niederschlag die Zusammensetzung: 5 CuS + CuO, welcher sich schneller absetzt und weniger leicht oxydirt, als bloss Einfachschwefelkupfer. Es darf jedoch nicht bei höherer Temperatur titrirt werden, weil so ein an Oxyd reicherer Niederschlag entsteht und ein Theil Kupfer als Oxydul in Lösung bleibt, wodurch dieselbe nicht gefärbt wird, demnach die Resultate dann unrichtig ausfallen. Um die Endreaction deutlicher zu erkennen und gewiss zu sein, dass kein überschüssiges Schwefelnatrium zugesetzt wurde, empfiehlt Künzl [1]) gegen Ende eine Tüpfelreaction vorzunehmen; er verwendet hierzu hydratisches Schwefelzink, welches durch Auflösen von Zink, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak und Versetzen der kochenden, ammoniakalischen Lösung mit wenig Schwefelnatrium zur Ausfällung des Bleies, Abfiltriren und Zusetzen von so viel Schwefelnatrium zu dem Filtrat, dass noch etwas Zink in Lösung bleibt, dargestellt wird. Man filtrirt ab und verstreicht den Niederschlag gleichmässig auf mehrfach über einander gelegtes Filtrirpapier; ein Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit darf dieses frisch gefällte Schwefelzink, welches auf Kupferlösungen noch sehr scharf reagirt, nicht mehr braun färben.

Darstellung von Schwefelnatrium. Man stellt sich zunächst eine Lösung von Natriumhydroxyd in Wasser dar, theilt dieselbe in zwei Theile und leitet in die eine Hälfte so lange Schwefelwasserstoffgas, bis nichts mehr von dem Gase absorbirt wird; die andere Hälfte der klaren Natronlösung setzt man dann dazu. Ein Ueberschuss von Aetznatron in dem Gemische ist unschädlich, doch darf dasselbe nach Schwefelwasserstoff nicht riechen, und wenn dies der Fall wäre, wird noch Natronlösung bereitet und so viel davon noch zugesetzt, bis der Geruch verschwunden ist. Das Schwefelnatrium soll farblos sein; es wird in gut verschlossenen, kleinen Flaschen aufbewahrt.

Vollhard [2]) hat eine Kupferbestimmungsmethode angegeben, welche auf der Ausfällung des Kupfers aus einer nicht allzusauren, salpetersauren Lösung durch Rhodanalkali beruht; die im Ueberschuss zugesetzte Menge Rhodanammonium wird mit Silberlösung zurücktitrirt.

Reductionsanalysen.

1) **Kupferbestimmung mit Natriumhyposulfit und Jodkalium nach de Haen** [3]). Nach dieser Methode wird das Kupfer aus der Menge Jod bestimmt, welche ausgeschieden wird, wenn ein in Lösung befind-

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 2, S. 373.
[2]) Die Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium etc., Leipzig, 1878.
[3]) Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 91, S. 237.

liches Kupferoxydsalz mit überschüssigem Jodkalium gemischt wird, indem:

$$CuSO_4 + 2KJ = CuJ + K_2SO_4 + J.$$

Das frei gewordene Jod wird dann mit Natriumhyposulfitlösung gemessen.

Freie Salpetersäure und Salzsäure, sowie Eisenoxyd, arsenige Säure, Antimonoxyd und überhaupt das Jodkalium zersetzende Substanzen dürfen nicht gegenwärtig sein, und die Lösung darf nach Zusatz des Jodkaliums nicht allzu lange, etwa 10 Minuten nur, stehen bleiben, da sonst die Resultate ungenau ausfallen. Die Probesubstanz muss als Sulfat, am besten in neutraler oder nur schwach saurer Lösung vorhanden sein.

Man digerirt 0,5 bis 1,0 g von reicheren, bis 5 g von ärmeren Probesubstanzen, mit Königswasser, deplacirt durch Abdampfen mit Zusatz von Schwefelsäure bis zur Trockne alle Salz- und Salpetersäure, nimmt in mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser auf und erwärmt gelinde; das Eisen wird dann durch Ammoniak ausgefällt, abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und zu dem Filtrat wieder verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe zugesetzt. Die Lösung hat die beste Concentration, wenn 100 cbcm derselben 1 bis 2 g Kupferoxyd enthalten, wonach die ursprüngliche Lösung mit Berücksichtigung des muthmaasslichen Kupfergehaltes auf ein entsprechendes Volumen zu verdünnen ist. Man bringt 10 cbcm derselben mit 10 cbcm Jodkaliumlösung (1 Thl. Jodkalium in 10 Thln. Wasser) in eine Stöpselflasche, schüttelt gut durch, lässt 10 Minuten lang stehen, und bestimmt nun das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfitlösung, dessen Titre auf eine Kupferlösung von bekanntem Gehalte in gleicher Weise gestellt wurde.

Diese Probe kann bei Bestimmung des Kupfers in Lechen und Rohkupfern Anwendung finden; die Kupferlösung darf deshalb nicht zu sehr verdünnt werden, weil das Kupferjodür etwas löslich ist, einen Theil Jod aufnimmt, und nach C. Mohr mit Jodkalium ein leicht lösliches Doppelsalz bildet. Die Ausfällung des Kupferjodürs ist also nicht immer vollständig. Ein Zusatz von Salmiak wirkt günstig bei der Fällung, und ein Ueberschuss von Jodkalium ist zu vermeiden; besser ist es, nach beendigter Entfärbung mit Hyposulfitsalz neuerdings etwas Jodkalium zuzusetzen, um zu sehen, ob alles Kupfer ausgefällt war. Auch ein Zusetzen eines Ueberschusses von unterschwefligsaurem Natron und Zurücktitriren mit $^1/_{10}$ Jodlösung bis zum Eintritt der Blaufärbung wird empfohlen. Man kann aber auch das Kupfer durch Zink fällen, in Schwefelsäure lösen, verdampfen etc. und die Lösung dann in der oben angegebenen Weise prüfen. Die Resultate fallen jedoch ungleich aus und weichen oft bedeutend von dem wahren Kupfergehalt und unter einander ab.

2) Kupferbestimmung mit Eisenchlorid und Chamäleon nach Schwarz[1]). Diese von F. Mohr modificirte Probe der Kupferbestimmung beruht auf der Oxydation des als Oxydul vorhandenen Kupfers durch Eisenchlorid und Titriren der äquivalenten Menge Eisenoxydulsalzes durch Kaliumpermanganat. Man nimmt 1 g zur Probe, zersetzt mit Königswasser vollständig, verdünnt, filtrirt, erwärmt, neutralisirt mit Soda, setzt neutrales Kaliumtartarat und Kalihydrat hinzu, bis alles Kupfer zu einer tief blauen Flüssigkeit sich gelöst hat, erwärmt dann auf 49 bis 50° R. und setzt reinen Stärkezucker zu, wodurch das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt wird und sich mit rother Farbe niederschlägt. Dasselbe wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgesüsst, sammt dem Filter in einen weithalsigen Kolben gebracht und unter Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure erwärmt, wobei die folgende Reaction eintritt:

$$Cu_2O + Fe_2Cl_6 + 2HCl = 2CuCl_2 + 2FeCl_2 + H_2O;$$

das gebildete Eisenoxydulsalz wird mit Chamäleon titrirt. Da in dem Kupferoxydul 2 Kupfer ebenso wie 2 Eisenoxydul je 1 Sauerstoff zur höheren Oxydation benöthigen, so entspricht 1 Eisen = 56 auch 1 Kupfer = 63,6, woraus sich der Kupfergehalt berechnet, indem:

56 : 63,6 = die gefundene Menge Eisen f zu der gesuchten Menge Kupfer x.

Die Fehlerquellen bei dem Titriren salzsaurer Lösungen mit Chamäleon sind bereits besprochen worden (s. bei „Eisen" Probe nach Margueritte).

3) Kupferbestimmung mit Zinnchlorür nach F. Weyl[2]). Diese Probe ist leicht ausführbar und besteht darin, das bei Gegenwart freier Salzsäure als Chlorid in der Lösung enthaltene Kupfer bei Siedehitze durch eine titrirte Lösung von Zinnchlorür in farbloses Kupferchlorür zu reduciren:

$$2CuCl_2 + SnCl_2 = 2CuCl + SnCl_4.$$

Ich habe viele Kupferbestimmungen in dieser Art vorgenommen, und gefunden, dass dieselbe gute und brauchbare Resultate gibt, welche mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten übereinstimmen; die bei einer Reihe von Proben mit verschiedenen Mengen vorgenommenen Controlversuche stimmten unter einander in der schliesslichen Procentrechnung theils ganz genau überein, theils ergaben sich Differenzen von 0,1 bis 0,2 Proc., also Ziffern, welche, da der ursprünglich begangene Fehler bei der Procentberechnung sich so viel Mal multiplicirt, nichts zu wünschen übrig lassen.

Die Endreaction wird auch hier durch die gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit angezeigt; man kann als Indicator für die vollendete Reduction einen Tropfen reiner Quecksilberchloridlösung verwenden,

---

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 84, S. 84.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 9, S. 297.

welcher zugesetzt, durch Bildung von Calomel keine Trübung hervorrufen darf, was geschieht, wenn Zinnchlorür im Ueberschusse zugegeben wurde, und man ist unabhängig von der Concentration des Reactivs. Der Hauptvortheil dieser Probe vor anderen Kupferproben, hauptsächlich der Probe mit Cyankalium und der colorimetrischen Probe, besteht aber darin, dass dieselbe zeitraubende Zwischenarbeiten, namentlich das oft wiederholt nöthige Lösen, Fällen und Filtriren des Eisenniederschlags erspart, demnach viel rascher und doch auch mit gleicher Genauigkeit zum Ziele führt. Nickel und Kobalt müssen, wenn sie in der Probe gegenwärtig sind, wegen ihrer färbenden Eigenschaften vorher abgeschieden werden, Arsen beeinflusst das Probenresultat nicht, ein Eisengehalt wird gleichzeitig mitbestimmt, und Silber und Blei werden bei der Auflösung entfernt. Dagegen ist ein Antimongehalt der Probesubstanz schädlich, indem man denselben als Antimonsäure in Lösung hat, welche durch Zinnchlorür ebenfalls reducirt wird und eine äquivalente Menge desselben für sich in Anspruch nimmt. Weyl[1]) empfiehlt demnach, Lösungen, welche Antimonsäure neben Kupferoxyd enthalten, zu titriren, die nun das Kupfer als Oxydul enthaltende Lösung hierauf längere Zeit, etwa über Nacht, stehen zu lassen, und dann nochmal zu titriren. Während dieser Zeit hat sich alles Kupfer wieder höher oxydirt, dagegen blieb das Antimonoxyd unverändert, und man erfährt bei dem zweiten Titriren nun jenes Volum an Zinnchlorür, welches blos dem Kupfergehalte entspricht. Durch Rechnung kann aus der Differenz auch der Antimongehalt gefunden werden.

Ausführung der Probe. Je nach dem Kupfergehalt der Probesubstanz werden 2 bis 5 g in Königswasser gelöst und die Lösung hierauf unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft oder wenigstens so lange digerirt, bis weisse Nebel von Schwefelsäurehydrat entweichen und alle Salpetersäure ausgetrieben ist; man verdünnt dann mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure und filtrirt. Quarz, Kieselthon, Blei (als Sulfat) und Silber (als Chlorid) bleiben auf dem Filter zurück. Das Filtrat verdünnt man auf $^1/_4$ Liter, pipettirt 25 cbcm davon in einen Kochkolben von etwa $^1/_4$ Liter Inhalt, setzt 5 cbcm Salzsäure hinzu, worauf die früher blaugrüne Flüssigkeit sogleich eine rein grüne (bei Gegenwart von Eisen gelbgrüne) Farbe annimmt, und bringt zum Kochen; sobald die Lösung siedet, setzt man aus einer Bürette von der eben vorher auf Kupfer in gleicher Weise titrirten Zinnchlorürlösung anfangs rascher, später tropfenweise so lange zu, bis die Probelösung wasserhell geworden ist. Man setzt nun noch 5 cbcm Salzsäure zu, um, wenn danach die Probelösung noch eine schwach grüne Färbung angenommen haben sollte, auch diese mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung wegzunehmen; die Probe ist hiermit beendet.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 17, S. 438.

Titrebestimmung des Zinnchlorürs. Den Titre des Zinnsalzes findet man am bequemsten, wenn man 7,867 g chemisch reinen Kupfervitriol = 2 g Kupfer in destillirtem Wasser löst und diese Lösung auf $^1/_2$ Liter verdünnt; von derselben entsprechen 25 cbcm 0,1 g Kupfer. Man bewahrt diese Kupferlösung in einer mit einem Glasstöpsel verschlossenen Flasche wohl auf, und verwendet davon jedesmal, bevor man eine neue Probe vornimmt, zur neuerlichen Titrestellung des Zinnchlorürs, indem man ebenfalls jedesmal 5 cbcm Salzsäure zusetzt.

Bestimmung von Kupfer und Eisen[1]). Enthielt die Probesubstanz aber auch Eisen, so hat man dasselbe als Eisenoxyd in der Lösung, und dieses beansprucht, da es durch Zinnchlorür ebenfalls reducirt wird, für sich allein eine gewisse Menge desselben: diese Menge Zinnchlorür, welche zur Reduction des Eisens gedient hat, muss ermittelt und von der Gesammtmenge des Verbrauchs der Zinnsalzlösung in Abzug gebracht werden, worauf man den Rest für die Bestimmung des Kupfers in Rechnung bringt.

Bei Gegenwart von Eisen wird die Probelösung nach Zusatz der Salzsäure gelbgrün, bei vorherrschendem Eisengehalt gelb, und bei Zusatz des Zinnchlorürs bemerkt man, dass das Eisenoxyd zuerst reducirt wird, wobei die gelbe oder gelbgrüne Flüssigkeit nach und nach einen rein grünen Farbenton annimmt und jetzt erst das Kupfer sich zu reduciren beginnt.

Um den Kupfergehalt in solchen Eisen enthaltenden Substanzen berechnen zu können, muss vorher der Eisengehalt bestimmt werden; zu diesem Behufe nimmt man eine Probe in der beschriebenen Weise vor, und reducirt eine zweite Portion von 25 cbcm der Probelösung in einem Kochkolben mit Zink ohne Zusatz von Salzsäure, wobei das Kupfer metallisch gefällt, und die Lösung zuerst rein gelb wird, ehe das Eisenoxyd sich zu reduciren beginnt. Sobald sich die Lösung entfärbt hat, wird dieselbe in einen grösseren Kolben vorsichtig übergossen, das Kochkölbchen nachgespült und das Waschwasser zu der Lösung gebracht, wenige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, stark verdünnt, und mit Chamäleon bis zum Eintritt der Rothfärbung titrirt.

Man hätte z. B. gebraucht zur Reduction des Kupfer- und Eisenoxyds zusammen 16,2 cbcm Zinnchlorür, ferner auf 25 cbcm Probelösung bei der Bestimmung des Eisens 4,1 cbcm Chmäleon, dessen Titre 27 cbcm = 0,14285 g Eisen gewesen wäre. Man hat somit:

$$27 : 0{,}14285 = 4{,}1 : x$$

$$x = 0{,}02176 \text{ g Eisen}$$

in 25 cbcm Probelösung. Es ist nun zu bestimmen, wie viel Zinnchlorürlösung diese als Oxyd vorhandene Menge Eisen zu ihrer Reduction bedurfte. Aus

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4$$

[1]) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1871, S. 129.

ergibt sich, dass 2 Eisen ebenso viel Zinnchlorür zur Reduction bedürfen, wie 2 Kupfer, weil auch $2\,CuCl_2 + SnCl_2 = 2\,CuCl + SnCl_4$, oder 1 Eisen ebenso viel wie 1 Kupfer, demnach sich aus den Atomgewichten berechnet:

$$63{,}4 : 56 = 0{,}1 : x$$
$$x = 0{,}0883\ g \text{ Eisen},$$

d. h. 0,0883 g Eisen brauchen, wenn sie als Oxyd vorhanden sind, zu ihrer Reduction ebensoviel Zinnchlorür, wie 0,1 g Kupfer.

Nun brauchen aber z. B. 0,1 g Kupfer 17,5 cbcm Zinnsalzlösung (Titre des Zinnchlorürs) und es entfallen demnach auf den von uns gefundenen Eisengehalt:

$$0{,}0883 : 17{,}5 = 0{,}02176 : x$$
$$x = 4{,}2 \text{ cbcm Zinnsalzlösung},$$

und man hat demnach gebraucht:

zur Reduction des Eisen- und Kupferchlorids .	16,2 cbcm	Zinnchlorür,
davon zur Reduction des Eisens allein	4,2 „	„
verbleibt zur Reduction des Kupferoxyds . . .	12,0 cbcm	Zinnchlorür.

Der Kupfergehalt der Probesubstanz ist demnach aus:

$$17{,}5 : 0{,}1 = 12 : x$$
$$x = 0{,}0685\ g,$$

und in Procenten

$$0{,}0685 \times 10 \times 50 = 34{,}25 \text{ Proc. Kupfer};$$

der Eisengehalt der Probesubstanz beträgt:

$$0{,}02176 \times 10 \times 50 = 10{,}88 \text{ Proc.},$$

wenn 2 g zur Untersuchung eingewogen wurden.

Man kann aber auch in der Weise verfahren, dass man nach Abgiessen der reducirten Eisenlösung und Auswaschen des gefällten Kupfers im Kolben dieses mit dem Zink in verdünnter Schwefelsäure löst, nach erfolgter Lösung stark einengt, dann wie oben Salzsäure zufügt, und nun mit der auf Kupfer gestellten Zinnchlorürlösung das Kupfer allein austitrirt, wo man dann die Anzahl Cubikcentimeter direct erfährt, welche zur Reduction desselben gedient haben.

Dieses Verfahren ist, wenn es sich um genaue Kupferbestimmungen handelt, dem vorher angegebenen vorzuziehen, weil man den Kupfergehalt direct und nicht erst aus der Differenz erfährt; in letzterem Falle kann die Berechnung von dem wahren Kupfergehalt um Zehntelprocente abweichen, dieselben sind aber bei Haltsermittelungen von Kupfer schon wesentlich, während sie bei Eisenbestimmungen nichts zu bedeuten haben.

Das Eisen kann man in der vorhin angegebenen Weise in der abgegossenen Flüssigkeit titriren, oder die diesem entsprechenden Cubikcentimeter durch Subtraction ermitteln und durch Rechnung den Eisen-

gehalt, wie früher, folgends ermitteln, da der Titre für 0,1 g Kupfer auch der Titre für 0,0883 g Eisen ist, somit

$$17{,}5 : 0{,}0883 = 4{,}2 : x,$$

und

$$x \text{ Proc.} = 0{,}02119 \times 10 \times 50,$$

demnach

$$x = 10{,}59 \text{ Proc. Eisen.}$$

Diese Differenz gegen die frühere Bestimmung ist zwar für praktische Zwecke ohne Bedeutung, demungeachtet empfiehlt es sich der völligen Richtigkeit wegen die directe Titrirung des Eisens mit Chamäleon, sowie auch die directe Titrirung des durch Zink gefällten und dann wieder gelösten Kupfers mit Zinnchlorür vorzunehmen, da die durch Rechnung aus der Differenz ermittelten Resultate stets abweichend und nicht immer hinlänglich genau sind.

Nach geschehener Entfärbung ist der Probelösung der Sicherheit wegen immer noch etwas Salzsäure zuzusetzen, um eine mögliche Nachfärbung, also noch einen Rückhalt der Probelösung an Kupfer zu erkennen; ich wenigstens habe dieses Nachfärben immer beobachtet. Ein Rücktitriren mit Jodlösung und Stärke auf Blau, um einen allfällig zugesetzten Ueberschuss an Zinnchlorür zu ermitteln, ist bei dieser Kupferprobe nicht nothwendig, weil bei Gegenwart einer genügenden Menge von Salzsäure sich die kleinsten Mengen Kupfer deutlich durch die grüne oder gelblichgrüne Färbung der Lösung zu erkennen geben. Diese Probe eignet sich in praxi sehr zur Untersuchung Eisen und Kupfer führender Erze, wie Kupferkies und Buntkupfererz, dann der Kupferleche, weil die Bestimmungen auf beide Metalle fast gleichzeitig vorgenommen werden können.

Die folgenden Tabellen dienen zur Berechnung der nach dieser Methode vorgenommenen Proben und sind gleich wie die früher mitgetheilten eingerichtet. Tabelle I. gibt den Kupfergehalt, Tabelle II. den Gehalt an Halbschwefelkupfer an, da der Hüttenmann zumeist mit geschwefelten Erzen und Producten zu thun hat.

Tabelle I.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,1 g metallisches Cu in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 25 cbcm Probelösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen metallischem Kupfer in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15,0	**3,33**	**6,66**	**9,99**	**13,32**	**16,65**	**19,98**	**23,31**	**26,64**	**29,97**	**33,30**
15,1	31	62	93	24	55	86	17	48	79	10
15,2	28	57	85	14	42	71	**22,99**	28	56	**32,85**
15,3	26	53	79	06	32	59	85	12	38	65
15,4	24	49	73	**12,98**	22	47	71	**25,96**	20	45
15,5	22	45	67	90	12	35	57	80	02	25
15,6	20	41	61	82	02	23	34	64	**28,84**	05
15,7	18	37	55	74	**15,92**	11	29	48	66	**31,85**
15,8	16	32	49	65	82	**18,98**	14	31	47	64
15,9	14	29	43	57	72	87	01	16	30	45
16,0	12	25	37	50	62	75	**21,87**	00	12	25
16,1	10	21	31	42	52	63	73	**24,84**	**27,94**	05
16,2	08	17	25	34	42	51	59	68	76	**30,85**
16,3	06	13	19	26	32	39	45	52	58	65
16,4	04	09	13	18	22	27	31	36	40	45
16,5	03	06	09	12	15	18	31	24	27	30
16,6	01	02	03	04	06	07	08	09	10	12
16,7	**2,99**	**5,99**	**8,98**	**11,98**	**14,97**	**17,97**	**20,96**	**23,96**	**26,95**	**29,95**
16,8	97	95	92	90	87	85	83	80	77	75
16,9	95	91	86	82	77	73	68	64	59	55
17,0	94	88	82	76	70	64	58	52	46	40
17,1	92	84	76	68	60	52	44	36	28	20
17,2	90	81	71	62	52	43	33	24	14	05
17,3	89	78	67	56	45	34	23	12	01	**28,90**
17,4	87	74	61	48	35	22	09	**22,96**	**25,83**	70
17,5	85	71	56	42	27	13	**19,98**	84	69	55

Tabelle I.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,1 g metallisches Cu in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 25 cbcm Probelösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen metallischem Kupfer in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17,6	**2,84**	**5,69**	**8,53**	**11,38**	**14,22**	**17,07**	**19,91**	**22,76**	**25,60**	**28,45**
17,7	82	65	47	30	12	**16,95**	77	60	42	25
17,8	81	62	42	23	04	85	66	47	28	09
17,9	79	58	37	16	**13,95**	74	53	32	11	**27,90**
18,0	77	55	32	10	87	65	42	20	**24,97**	75
18,1	76	52	28	04	80	56	32	08	84	60
18,2	74	49	23	**10,98**	72	47	21	**21,96**	70	45
18,3	73	46	19	92	65	38	11	84	57	30
18,4	71	43	14	86	57	29	00	72	43	15
18,5	70	40	10	80	50	20	**18,90**	60	30	00
18,6	69	38	07	76	45	14	83	52	21	**26,90**
18,7	67	35	02	70	37	05	72	40	07	75
18,8	66	32	**7,98**	64	30	**15,96**	62	28	**23,94**	60
18,9	64	29	93	58	22	87	51	16	80	45
19,0	63	26	89	52	15	78	41	04	67	30
19,1	61	23	84	46	07	69	30	**20,92**	53	15
19,2	60	20	80	40	00	60	20	80	40	00
19,3	59	18	77	36	**12,95**	54	13	72	31	**25,90**
19,4	57	15	72	30	87	45	02	60	17	75
19,5	56	13	69	26	82	39	**17,95**	52	10	65
19,6	55	10	65	20	75	30	85	40	**22,95**	50
19,7	53	06	59	12	65	21	71	24	77	30
19,8	52	04	56	08	60	12	64	16	68	20
19,9	51	02	53	04	55	06	57	08	59	10
20,0	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00

Tabelle II.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,1 g metallisches Cu in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 25 cbcm Probelösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen Halbschwefelkupfer in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15,0	**4,17**	**8,34**	**12,51**	**16,67**	**20,84**	**25,01**	**29,18**	**33,35**	**37,52**	**41,69**
15,1	14	29	43	57	72	**24,86**	01	15	30	44
15,2	10	22	33	44	55	66	**28,77**	**32,88**	**36,99**	12
15,3	08	17	26	35	43	52	61	69	78	**40,87**
15,4	06	12	18	25	31	37	43	50	59	62
15,5	03	07	11	14	18	22	26	30	33	37
15,6	01	02	03	05	06	07	08	09	11	12
15,7	**3,98**	**7,97**	**11,96**	**15,95**	**19,93**	**23,92**	**27,91**	**31,89**	**35,88**	**39,87**
15,8	96	92	88	84	80	76	73	69	65	61
15,9	93	87	81	75	68	62	56	50	43	37
16,0	91	82	74	65	56	47	38	23	21	12
16,1	89	77	66	55	43	32	11	10	**34,98**	**38,87**
16,2	86	72	58	45	31	17	03	**30,89**	75	62
16,3	83	67	51	35	18	02	**26,86**	69	53	37
16,4	80	60	41	21	01	**22,81**	61	41	22	02
16,5	79	58	38	17	**18,96**	76	55	34	14	**37,93**
16,6	77	54	31	08	85	63	40	17	**33,94**	71
16,7	74	50	25	00	74	50	22	**29,99**	74	49
16,9	72	45	17	**14,89**	62	34	07	79	51	24
17,0	70	40	09	79	49	19	**25,89**	59	29	**36,99**
17,1	68	36	04	72	40	08	76	44	12	80
17,2	65	31	**10,96**	62	27	**21,92**	58	24	**32,89**	55
17,3	63	26	91	55	18	82	46	09	73	37
17,4	62	23	85	47	09	71	32	**28,94**	56	18
17,5	59	18	78	37	**17,96**	56	15	74	34	**35,93**
17,6	57	15	72	29	87	44	02	59	16	74

Tabelle II.

Titre der Zinnchlorürlösung für 0,1 g metallisches Cu in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung auf 25 cbcm Probelösung (2 g = 250 cbcm) entsprechen Halbschwefelkupfer in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17,6	**3,56**	**7,12**	**10,68**	**14,24**	**17,80**	**21,36**	**24,92**	**28,49**	**32,05**	**35,61**
17,7	53	06	61	14	68	21	75	28	**31,82**	36
17,8	51	03	55	06	58	09	61	12	64	16
17,9	49	**6,98**	48	**13,97**	46	**20,95**	45	**27,94**	47	**34,93**
18,0	47	94	41	89	37	84	32	79	26	74
18,1	45	91	36	82	27	73	18	64	09	55
18,2	43	87	31	74	18	61	05	49	**30,92**	36
18,3	41	83	25	67	08	50	**23,94**	33	75	17
18,4	39	79	19	59	**16,99**	39	79	19	59	**33,99**
18,5	38	76	14	52	90	28	66	04	42	80
18,6	36	73	10	47	83	20	57	**26,93**	30	67
18,7	35	69	04	39	74	09	44	79	14	49
18,8	33	66	**9,99**	32	65	**19,98**	23	64	**29,97**	30
18,9	31	62	93	24	55	86	17	48	79	11
19,0	29	58	87	17	46	75	04	33	63	**32,92**
19,1	27	54	82	09	36	63	**22,91**	18	46	73
19,2	25	51	76	02	28	53	77	04	29	55
19,3	24	48	72	**12,97**	21	45	69	**25,93**	18	42
19,4	22	44	67	89	11	34	56	78	00	23
19,5	21	42	63	84	05	26	47	69	**28,90**	11
19,6	19	38	57	77	**15,96**	14	34	53	73	**31,92**
19,7	17	34	52	69	85	04	21	38	58	73
19,8	15	30	45	60	75	**18,90**	06	21	36	51
19,9	14	28	43	57	71	85	**21,99**	13	28	42
20,0	13	26	39	52	65	78	91	04	17	30

4) Kupferbestimmung mit Cyankalium nach Parkes. Diese Methode gründet sich auf die Reduction eines ammoniakalischen Kupferoxydsalzes durch Cyankalium, wobei die ursprünglich blaue Lösung sich entfärbt, indem farbloses Kupfercyanür gebildet wird:

$$4(CuN_2O_6) + 8KCy + 2Am_2O = 4(CuCy) + 8(KNO_3) + 2AmCy + 2(AmCyO).$$

Man erkennt demnach an dem Farbloswerden der blauen Lösung die beendigte Reduction und berechnet aus dem verbrauchten Volum der Cyankaliumlösung, deren Titre auf eine Kupferlösung von bestimmtem Metallgehalte gestellt wurde, den Kupfergehalt der Probesubstanz.

Es bilden sich zwar noch andere Körper[1]), als die bloss, welche der Einfachheit wegen in der obigen Formel angesetzt wurden, allein man sieht, dass sich auch Cyanammonium bildet, und dieses wirkt ebenso wie Cyankalium, d. h. reducirend auf das Kupfersalz, weshalb immer weniger des Reactivs gebraucht wird, als der vorzunehmenden Zersetzung entspricht, und darum wird der Kupfergehalt durch diese Probe allemal etwas zu niedrig gefunden. Fleck[2]) hat, um diese Fehlerquelle zu vermeiden, die Anwendung von Ammoniumcarbonat zur Lösung des Kupfersalzes vorgeschlagen, allein diese Probe leidet abgesehen selbst von der unangenehmen Arbeit mit Cyankalinm auch noch an anderen Mängeln, indem die Zersetzung nie eine gleichmässige ist, sondern die Concentration der Lösung, sowie die Menge des zugesetzten Ammons hierauf Einfluss nehmen. Field[3]) hat gefunden, dass bei Gegenwart von Mangan eine solche Kupferlösung weniger Cyankalium zur Entfärbung erfordert, als wenn das Kupfer allein vorhanden ist. Das von Fleck[4]) als Indicator vorgeschlagene Ferrocyankalium bietet nach meinen Erfahrungen keinen Vortheil, da die Lösung zu Ende des Titrirens gelb wird, und diese Färbung nichts beiträgt zur Erkennung der beendigten Reduction.

Metalle, deren Salze sich in überschüssigem Ammoniak lösen, wie Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, welche beide letzteren auch noch gefärbte Lösungen geben, dürfen nicht zugegen sein, ebenso ist die gleichzeitige Anwesenheit von Arsensäure und Eisenoxyd schädlich, weil dieses Salz mit brauner Farbe in Ammoniak löslich ist; in letzterem Fall kann ein Zusatz von Magnesiumsulfat abhelfen. Blei und Silber, sowie Zinn und Antimon, wenn sie in der Probesubstanz enthalten sind, müssen bei der Lösung entfernt werden, und die Cyankaliumlösung muss frisch bereitet sein.

Die Probe gibt indessen für die Praxis ganz gute Resultate, wenn stets unter gleichen Verhältnissen gearbeitet wird, sie ist häufig in An-

---

[1]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 95, S. 118.
[2]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1860, S. 180.
[3]) Chem. News, Bd. 19, S. 253. Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 8, S. 465.
[4]) Polytechnisches Centralblatt, 1859, S. 1313. Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1860, S. 180.

wendung, und deshalb sind auch für diese Probe Tabellen berechnet worden, welche hier mitgetheilt werden. Es scheint, dass der stets etwas geringere Verbrauch an Reactiv, welcher für manche Hütten ein willkommenes Remedium bietet, der Grund der häufigeren Anwendung dieser Probe ist, obwohl es entschieden besser und rationeller ist, den möglichst wahren Kupfergehalt der Probesubstanzen zu kennen, um hieraus das unvermeidliche Calo bestimmen und darnach den Betrieb controliren zu können.

Ausführung der Probe. Man wägt 2 g der zu untersuchenden Substanz ein, löst in Königswasser auf, versetzt mit einigen Tropfen Schwefelsäure und dampft zur Trockne; den Rückstand nimmt man in angesäuertem Wasser auf, und fällt, wenn keine schädlichen Metalle gegenwärtig sind (Chlorsilber, Arsensäure und Eisenoxyd), sogleich mit Ammoniak. Man lässt absetzen, decantirt durch ein Filter und filtrirt schliesslich das Eisenoxydhydrat ab, das man mit heissem Wasser gut auswäscht. Wenn jedoch der vom Eisengehalt herrührende Niederschlag bedeutend ist, so hält derselbe viel des Kupferoxyds zurück und man muss zur Extraction desselben den Niederschlag vom Filter in ein Becherglas spülen, darin lösen und wieder mit Ammoniak fällen, welche Operationen nöthigenfalls nochmals wiederholt werden, um alles Kupferoxyd auszuziehen, denn man wird hiebei immer deutlich und ziemlich stark gefärbte Kupferlösungen erhalten. Die Probelösung wird auf $^1/_2$ Liter gebracht, wovon man 50 cbcm zum Titriren nimmt.

Diese Probe eignet sich für alle Probesubstanzen, am besten aber für reichere Erze und Hüttenproducte; die Auffüllung bis zu $^1/_2$ Liter wird dadurch bedingt, dass das wiederholte Lösen und Waschen des Niederschlags von Eisenhydroxyd sehr sorgfältig vorgenommen werden muss, um alles Kupfersalz zu extrahiren.

Titrebestimmung des Cyankaliums. Da man bei Anwendung verdünnterer Reactivlösungen bessere Resultate erhält, ist es genügend, ca. 5 g Cyankalium in $^1/_4$ Liter Wasser zu lösen und diese Lösung zum Titriren zu verwenden; der Titre derselben fällt dann innerhalb der in die Tabellen aufgenommenen Grenzen. Viel Cyankalium auf einmal aufzulösen ist nicht gut, weil das Cyankalium sich mit der Zeit zersetzt und braun wird.

Der Titre dieser Lösung wird bestimmt, indem man 1 g chemisch reines, am besten galvanisch gefälltes Kupfer in Salpetersäure löst, die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat übersättigt und sodann auf 1 Liter verdünnt; je 100 cbcm dieser Lösung enthalten 0,1 g Kupfer, auf welche Menge der Titre des Cyankaliums zu stellen ist. Oder man löst 7,867 g chemisch reinen Kupfervitriol in zur Hälfte mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetztem Wasser auf und verdünnt bis auf $^1/_2$ oder 1 Liter, von welcher Lösung 25, beziehentlich 50 cbcm ebenfalls genau 0,1 g Kupfer enthalten. Diese Kupferlösung wird behufs später vorzunehmender Titrestellungen in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Tabelle I.

Titre der Cyankaliumlösung für 0,1 g metallisches Cu in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Cyankaliumlösung auf 50 cbcm Probelösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen metallischem Kupfer in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28,0	**1,78**	**3,57**	**5,35**	**7,14**	8,92	**10,71**	**12,49**	**14,28**	**16,06**	**17,85**
28,1	77	56	33	11	89	67	45	23	01	79
28,2	77	54	31	09	86	63	41	18	**15,95**	73
28,3	76	53	29	06	83	59	36	13	89	66
28,4	76	52	28	04	80	56	32	08	84	60
28,5	75	51	26	01	77	52	28	03	78	54
28,6	74	49	24	**6,99**	74	49	23	**13,98**	73	48
28,7	74	48	22	96	71	45	19	93	68	42
28,8	73	47	21	94	68	41	15	89	62	36
28,9	73	46	19	92	65	38	11	84	57	30
29,0	72	45	17	89	62	34	06	79	51	24
29,1	71	43	15	87	59	31	02	74	46	18
29,2	71	42	13	84	56	27	**11,98**	69	41	12
29,3	70	41	12	82	53	23	94	64	35	06
29,4	70	40	10	80	50	20	90	60	30	00
29,5	69	39	08	77	47	16	85	55	24	**16,94**
29,6	68	37	06	75	44	13	82	51	20	89
29,7	68	36	05	73	41	10	78	46	15	83
29,8	67	35	03	71	38	06	74	41	09	77
29,9	67	34	01	68	36	03	70	37	05	72
30,0	66	33	**4,99**	66	33	**9,99**	66	33	**14,99**	66
30,1	66	32	98	64	30	96	63	28	95	61
30,2	65	31	96	62	27	93	58	24	89	55
30,3	65	30	95	60	25	90	55	20	85	50
30,4	64	29	93	58	23	87	52	17	81	46
30,5	64	28	92	56	20	84	48	12	76	40

Tabelle I.

Titre der Cyankaliumlösung für 0,1 g metallisches Cu in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Cyankaliumlösung auf 50 cbcm Probelösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen metallischem Kupfer in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30,6	1,63	3,27	4,90	6,53	8,17	9,80	11,44	13,07	14,70	16,34
30,7	62	25	88	51	14	77	39	02	65	28
30,8	62	24	86	48	11	73	35	12,97	59	22
30,9	61	23	85	47	09	71	32	94	56	18
31,0	61	22	83	45	06	67	28	89	51	12
31,1	60	21	82	43	03	64	25	85	46	07
31,2	60	20	80	41	01	61	21	81	42	02
31,3	59	19	78	38	7,98	57	16	76	36	15,96
31,4	59	18	77	36	96	55	14	73	33	92
31,5	58	17	76	35	93	52	11	69	28	87
31,6	58	16	74	33	91	49	07	65	24	82
31,7	57	15	73	31	88	46	04	61	19	77
31,8	57	14	71	29	86	43	00	57	14	72
31,9	56	13	70	27	83	40	10,97	53	10	67
32,0	56	12	69	25	81	37	93	49	06	62
32,1	55	11	67	23	78	34	90	45	01	57
32,2	55	10	65	21	76	31	86	41	13,97	52
32,3	54	09	64	19	74	28	83	38	93	48
32,4	54	08	63	17	71	26	80	34	88	43
32,5	53	07	61	15	69	23	76	30	84	38
32,6	53	06	60	13	67	20	73	27	80	34
32,7	52	06	58	11	64	17	70	23	76	29
32,8	52	05	57	10	62	15	67	20	72	25
32,9	51	04	56	07	59	11	63	15	67	19
33,0	51	03	54	06	57	09	60	12	63	15

Tabelle II.

Titre der Cyankaliumlösung für 0,1 g metallisches Cu in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Cyankaliumlösung auf 50 cbcm Probelösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Halbschwefelkupfer in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28,0	**2,23**	**4,47**	6,70	8,94	**11,17**	**13,41**	**15,64**	**17,88**	**20,10**	**22,35**
28,1	22	45	68	91	13	36	59	81	04	27
28,2	21	43	65	87	09	31	53	75	**19,97**	19
28,3	21	42	63	85	06	27	48	69	91	12
28,4	20	41	61	81	02	22	43	63	84	04
28,5	19	39	59	78	**10,98**	17	37	56	76	**21,96**
28,6	18	37	56	75	94	13	31	50	69	88
28,7	18	36	54	73	90	08	26	44	62	80
28,8	17	34	51	69	86	03	20	37	54	72
28,9	16	33	49	66	83	**12,99**	16	33	49	66
29,0	15	31	47	63	79	94	10	26	42	58
29,1	15	30	45	60	75	90	05	20	35	50
29,2	14	28	43	57	71	86	00	14	28	43
29,3	13	27	40	54	67	81	**14,94**	08	21	35
29,4	12	25	38	51	64	77	89	02	15	28
29,5	12	24	36	48	60	72	84	**16,96**	09	21
29,6	11	22	34	45	57	68	79	91	02	14
29,7	10	21	32	43	53	64	75	85	**18,96**	07
29,8	10	20	30	40	50	60	70	80	90	00
29,9	09	18	28	37	46	56	65	74	83	**20,93**
30,0	08	17	26	34	43	51	60	68	77	86
30,1	07	15	23	31	39	47	55	63	71	79
30,2	07	14	21	29	36	43	50	57	65	72
30,3	06	13	19	26	33	39	46	53	59	66
30,4	05	12	17	23	29	35	41	47	53	59
30,5	05	10	15	21	26	31	36	41	46	52

Tabelle II.

Titre der Cyankaliumlösung für 0,1 g metallisches Cu in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Cyankaliumlösung auf 50 cbcm Probelösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Halbschwefelkupfer in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30,6	2,04	4,09	6,13	8,18	10,22	12,27	14,31	16,36	18,40	20,45
30,7	03	07	11	15	19	23	26	30	34	38
30,8	03	06	09	12	15	18	21	25	28	31
30,9	02	05	08	11	13	16	19	21	24	27
31,0	01	03	05	07	09	11	13	15	17	19
31,1	01	02	03	05	06	07	08	09	10	12
31,2	00	01	01	02	03	03	04	04	04	05
31,3	1,99	3,99	5,99	7,99	9,99	11,98	13,98	15,98	17,98	19,98
31,4	99	98	97	97	96	96	95	94	93	93
31,5	98	97	96	94	93	91	90	89	87	86
31,6	98	96	94	92	90	88	86	84	82	80
31,7	97	95	92	89	87	84	82	79	76	74
31,8	96	93	90	87	84	81	77	74	71	68
31,9	96	92	88	84	80	76	72	69	65	61
32,0	95	91	86	82	77	73	68	64	59	55
32,1	94	90	84	79	74	69	64	59	54	49
32,2	94	88	83	77	71	66	60	54	48	43
32,3	93	87	81	74	68	62	56	49	43	37
32,4	93	86	79	72	65	58	51	45	38	31
32,5	92	85	77	70	62	55	47	40	32	25
32,6	92	84	76	68	60	52	44	36	28	20
32,7	91	83	74	65	57	48	39	31	22	14
32,8	90	82	72	63	54	45	36	27	18	09
32,9	90	80	70	60	51	41	31	21	12	02
33,0	89	79	69	59	48	38	28	17	07	18,97

Steinbeck's Verfahren. Die von Steinbeck [1]) angegebene Kupferprobe, welche von der Mannsfelder Gewerkschaft prämirt wurde, combinirt die früher mitgetheilte Fällung des Kupfers in metallischem Zustande nach F. Mohr mit der Cyankaliumprobe unter Beobachtung aller Vorsichten (die stets nahezu gleiche Concentration und gleiche Menge der Flüssigkeiten), und ist dieselbe für Untersuchung der Mannsfelder Kupferschiefer dort eingeführt. Man bringt 5 g fein gepulvertes Erz in einen Kolben, übergiesst mit 40 bis 50 cbcm Salzsäure, und wenn die Kohlensäure der Gangart ausgetrieben ist, setzt man 6 cbcm verdünnte, aus gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht gemischte Salpetersäure hinzu; bituminöse Erze müssen vorher gebrannt werden, und diesen und an Bitumen freien Erzen (Sanderze, Mulmschiefer) darf nur 1 cbcm jener Salpetersäure zugesetzt werden. Nach $^1/_2$ stündiger Digestion wird noch $^1/_4$ Stunde lang gekocht, und die Lösung, welche keine freie Salpetersäure enthalten darf, heiss in ein Becherglas filtrirt, in welches auf einen Streifen Platinblech ein Zinkstäbchen gestellt wurde, das möglichst bleifrei sein muss. Das Kupfer fällt sich schon während der Filtration sehr rasch, und die Fällung ist binnen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden beendet. Der Metallschwamm wird durch mehrmaliges Aufgiessen klaren Wassers und Decantiren gut ausgewaschen, die Waschwasser werden in eine Porcellanschale gegossen, und die darin sich absetzenden Metalltheilchen mit der Hauptmasse des Kupfers vereinigt; das gut ausgewaschene Kupfer wird dann sammt dem Platinblech, worauf noch etwas Kupfer haftet, je nach dem Kupfergehalt der Erze mit 8 bis 16 cbcm Salpetersäure von oben angegebener Verdünnung übergossen und bei gelinder Wärme gelöst, die Lösung erkalten gelassen, mit 10 cbcm eines Gemisches von 1 Theil Ammoniak und 2 Volumtheilen Wasser übersättigt und mit Cyankalium austitrirt, was jedoch in der Kälte geschehen muss, weil der Wirkungswerth der Cyankaliumlösung in höherer Temperatur alterirt wird. Der Titre derselben ist so gestellt, dass 1 cbcm davon 0,005 g Kupfer entspricht.

Bei Ausführung der Probe in dieser Weise werden die durch die Concentration der Lösungen und durch den Einfluss der Ammonsalze entstehenden Schwankungen verschwindend. Die Probe ist expeditiv und liefert gute Resultate.

Colorimetrische Proben.

Die colorimetrischen Proben überhaupt beruhen auf der Voraussetzung, dass gleiche Volumina gleich stark gefärbter Flüssigkeiten auch gleiche Mengen färbender Substanz enthalten, und durch Vergleichung gleich starker Schichten gefärbter Flüssigkeiten schliesst man auf die Menge des färbenden Körpers.

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. Band 8, S. 9.

Für die Bestimmung des Kupfers in dieser Weise dienen die ammoniakalischen Lösungen seiner Salze, welche man mit einer Lösung von bekanntem Kupfergehalt vergleicht. Obwohl diese ursprünglich nur für arme Probesubstanzen bestimmte Methode später für jedweden Kupfergehalt verwendbar gemacht wurde, so ist dieselbe doch nur für das Probiren ärmerer Substanzen zu empfehlen, und sind reichere Proben nach einer der vorher angegebenen Methoden zu untersuchen.

1) **Methode von Hubert-Jaquelain.** Die für alle Probesubstanzen anwendbare Methode wurde zuerst von Jaquelain angegeben und von v. Hubert [1]) weiter ausgebildet.

Bereitung der Normallösung. Dieselbe wird in der Weise hergestellt, dass man 0,5 g chemisch reines, am besten galvanisch gefälltes Kupfer in Salpetersäure löst, durch fortgesetztes Erwärmen die rothen Dämpfe verjagt, die Lösung verdünnt, in einen Einliterkolben übergiesst, nachwäscht, und mit Aetzammoniak übersättigt, die klare blaue Lösung aber unter gutem Durchmischen bis zur Marke mit destillirtem Wasser auffüllt. 5 cbcm dieser Lösung enthalten 0,0025 g metallisches Kupfer, welches nun den färbenden Bestandtheil derselben bildet; die so hergestellte Normallösung muss in einer mit einem Glasstopfen gut verschliessbaren Flasche aufbewahrt werden, da sie durch Verdunsten von Ammoniak an Titre gewinnt, und mit der Zeit einen grünlichen Stich annimmt. Es ist demnach besser für Laboratorien, wo nicht häufig solche Proben vorzunehmen sind, bloss 0,1 g Kupfer aufzulösen, und die ammoniakalisch gemachte Lösung auf 200 cbcm zu verdünnen, wenn aber nöthig, lieber frische Normallösungen zu bereiten. Von dieser Lösung nimmt man immer einige Cubikcentimeter in die Vergleichungsröhre zur Probe.

Darstellung der Probelösung. Von dem Probemehl werden bei etwas reicheren Substanzen 1 bis 2 g, bei unter 2 Proc. Kupfer haltenden aber 5 g zur Auflösung genommen, und bei eisenreichem Probirgut wird der durch Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag von Ferrihydroxyd je nach Nothwendigkeit noch ein- oder zweimal gelöst und wieder gefällt, um alles Kupferoxyd auszuziehen. Die Lösung wird in Salpetersäure vorgenommen und bei mässiger Erwärmung auf dem Sandbade bis zu völliger Zersetzung der Probe fortgesetzt, wobei von schwefelhaltendem Probengut sich der Schwefel in gelben Flocken ausscheidet und keinen geschmolzenen Klumpen bildet, in welchem gewöhnlich unzersetzte Probesubstanz eingeschlossen ist, deren weitere Zersetzung gehindert wird. Wenn die Lösung vollständig erfolgt ist, geschieht die Ausfällung des Eisens mit Ammoniak, welches abfiltrirt, das gesammte Filtrat aber in einem Messcylinder genau aufgemessen wird.

[1]) Dessen: Anleitung, durch Colorimetrie den Kupfergehalt in Erzen und Hüttenproducten genau zu bestimmen. Wien, 1852.

Man verdünnt zweckmässig bei einem Kupfergehalt der Probesubstanz von über 5 Proc. Kupfer die Lösung bis 200 cbcm bei einem Gehalt von 2 bis 5 Proc. auf 150 cbcm, bei unter 2 Proc. Halt aber auf womöglich höchstens 100 cbcm, und man wird bei einiger Uebung in diesem Probirverfahren die jedesmal entsprechende Verdünnung leicht abschätzen lernen; nur trachte man die Probelösung stets dunkler zu erhalten, als die Normallösung. Man vergleicht nun die beiden Farbenintensitäten, indem man etwas der Normallösung und etwas der Probelösung in je eine der Vergleichungsröhren bringt.

Diese Vergleichungsröhren müssen von gleich starkem weissem Glase und gleichem innerem Durchmesser sein, weil sonst die Vergleichung bei ungleich starken Schichten und in ungleich starken Glashüllen nicht möglich würde, indem stärkere Schichten gleich gefärbter Flüssigkeiten dunklere Farbentöne zeigen; es ist deshalb am besten, wenn die Röhren sämmtlich aus einem und demselben Stück eines längeren Glasrohres gefertigt werden. Diese Röhren seien etwa 9 mm im Lichten weit, und zwei davon etwa 12 cm lang und ohne Eintheilung, die dritte dagegen an 50 cm lang und von dem Punkte an, bis wohin sie 5 cbcm fasst, nach aufwärts zu bis nahe an das Ende in zehntel Cubikcentimeter eingetheilt, und bis etwa 25 cbcm calibrirt. Der Strich, bis wohin diese längere, die Messröhre, 5 cbcm fasst, ist mit 0 bezeichnet (Fig. 117 a); die kürzeren Röhren sind die Vergleichungsröhren (Fig. 117 b).

Fig. 117.

Ausführung der Probe. Diese Probe ist leichter vorzunehmen und die Resultate fallen genauer aus, wenn die Probelösung dunkler ist, als die Normallösung. Ist nun dies der Fall, so bringt man mittelst einer Pipette 5 cbcm der Probelösung in die Messröhre (Fig. 117 a), und setzt aus einer Bürette, oder aus einem Tropfglase je nach Umständen anfangs mehr, später tropfenweise destillirtes Wasser zu, wobei man nach jedem Zusatz die Messröhre mit dem mit destillirtem Wasser genetzten Zeigefinger schliesst, und durch Stürzen und Aufstellen derselben den Inhalt der Röhre so lange mischt, bis die Mischung von unten auf bis oben die gleiche Farbenintensität zeigt, was bei reicheren Probelösungen Zeit und Geduld erfordert. Man vergleicht nach jedesmaligem Zusatz von Wasser und gehörigem Mischen die Probelösung mit der Normallösung in dem Vergleichungsrohr, indem man beide vor ein Blatt weissen Papiers legt und mit diesem bei auffallendem Licht die beiden Röhren so lange neigt, bis die Lichtlinien auf dem Glase nicht mehr sichtbar sind, wobei das richtigste Vergleichen der Farbentöne möglich wird.

Hat man endlich in beiden Röhren gleiche Farbenstärke erzielt, so liest man in der Messröhre das Volumen der Flüssigkeit ab, und berechnet den Kupfergehalt folgends:

Gesetzt, man hätte zur Herstellung einer gleichen Farbenstärke die zur Vergleichung verwendeten 5 cbcm der Probelösung mit 2,4 cbcm Wasser verdünnen müssen, und man hätte von der Einwage von 2 g Probemehl 170 cbcm Probelösung erhalten; man hat demnach aus 5 cbcm zur Prüfung genommener Probelösung 5 + 2,4 = 7,4 cbcm herstellen müssen, und da der Gehalt der gleich gefärbten Normallösung bekannt ist, ergibt sich aus:

$$5 : 0{,}0025 = 7{,}4 : x,$$

woraus

$$x = 0{,}0037\ g \text{ Kupfer}$$

in 7,4 cbcm verdünnter Probelösung.

Dieser Kupfergehalt ist aber in den ursprünglich zur Vergleichung genommenen 5 cbcm Probelösung enthalten, von welcher man im Ganzen 170 cbcm aufgemessen hat; es ist somit

$$5 : 0{,}0037 = 170 : y,$$

woraus

$$y = 0{,}1258\ g \text{ Kupfer}$$

in der gesammten Probelösung, entsprechend 2 g zur Probe genommener Substanz, und es berechnet sich nun aus:

$$2 : 0{,}1258 = 100 : z,$$
$$z = 6{,}29\ g \text{ Kupfer},$$

d. i. 6,29 Proc.

Hat man 2 g zur Probe eingewogen, und konnte man genau auf 200 cbcm die Probelösung verdünnen, so geben nach beendigter Probe die Ablesungen der Cubikcentimeter in der Messröhre direct die Procente Kupfer in der untersuchten Substanz an.

Ist aber die Probelösung lichter ausgefallen, als die Normallösung, so muss die letztere verdünnt werden, und man verfährt sonst in gleicher Weise; man bringt nun 5 cbcm der Normallösung in die Messröhre, etwas der aufgemessenen Probelösung in die Vergleichungsröhre, und verdünnt die erstere bis zu Erreichung gleicher Farbentöne. Dieser Fall ist aber möglichst zu vermeiden (obwohl v. Hubert denselben vortheilhaft findet), weil die zu vergleichenden Flüssigkeiten dann zu licht werden, das Auge für Vergleichung blauer Farbentöne überhaupt weniger empfindlich ist, und eine genaue Ermittelung des Punktes, wenn gleiche Farbentöne eingetreten sind, schwieriger wird.

Die Berechnung geschieht dann folgends: Gesetzt, man hätte genau den vorigen Fall vor sich, nur hätte die Normallösung auf 7,4 cbcm verdünnt werden müssen, bis gleiche Farbenstärke erzielt wurde, so ist das Kupfer, welches 5 cbcm Normallösung enthalten, nun in 7,4 cbcm der Probelösung vorhanden, woraus sich weiter ergibt:

$$7{,}4 : 0{,}0025 = 170 : x,$$

woraus

$$x = 0{,}0574\,\text{g Kupfer},$$

und aus

$$2 : 0{,}0574 = 100 : y,$$
$$y = 2{,}87 \text{ Proc. Kupfer.}$$

Die richtige Ausführung der Probe wird beeinflusst durch alle jene mit dem zu bestimmenden Kupfer vorkommenden Metalle, deren Salze in Ammoniak löslich sind, und damit gefärbte Verbindungen geben, wie Kobalt, Nickel, dann Eisénarseniat, welche daher von dem Kupfer getrennt werden müssen. Bleisalze werden durch Ammoniak nicht vollständig ausgefällt, weshalb man die Probesubstanz bei dem Auflösen entweder mit Schwefelsäure in bereits bekannter Weise behandeln muss, oder man setzt dem zur Lösung des Kupfersalzes bestimmten Ammoniak etwas Ammoniumcarbonat zu, wodurch anwesendes Bleisalz ausgefällt wird. Man bereitet sich, wo nur immer möglich, eine salpetersaure Probelösung, weil diese bei dem Uebersättigen mit Ammon eine reinere blaue Farbe gibt, als Schwefelsäure und hauptsächlich Salzsäure, deren ammoniakalische Kupferlösungen immer einen grünlichen Stich zeigen, wodurch sie schwieriger vergleichbar werden, und ich habe die Erfahrung gemacht, dass etwas mehr Ammoniak hier nicht schadet, sondern zur Hervorrufung und Erhaltung eines reineren blauen Farbentons beiträgt. Auch kommt es vor, dass nach dem Verdünnen und während desselben die Probelösung in der Messröhre sich weisslich trübt, wogegen ein Zusatz einiger Tropfen Ammoniak statt des Verdünnungswassers ebenfalls abhilft; da aber dieses hauptsächlich gegen Ende der Vergleichung, nicht immer möglich ist, so ist es gut, mit einem mit Ammoniak versetzten Wasser zu verdünnen, wo dann jene nicht selten entstehende weissliche Trübung nicht vorkommt.

Hat die Normallösung, wenn sie älter geworden ist, einen grünlichen Stich angenommen, was immer geschieht, weil bei jedem Oeffnen der Flasche etwas Ammoniak verdunstet, so lässt sich hier durch Zusatz von Ammon nicht abhelfen, da hiedurch der Kupfergehalt pro Volumseinheit geändert würde, und es nicht möglich ist, das verflüchtigte Ammoniak genau wieder zu ersetzen; es muss für diesen Fall eine frische Lösung bereitet werden.

Das Verdünnen der Probelösung hat aber auch seine Nachtheile, wenn sehr reiche Probesubstanzen nach dieser Methode untersucht werden sollen. Hier genügt, um innerhalb der empfohlenen Grenzen zu bleiben, eine Einwage von nur 0,5 g, und hat man einen so hohen Halt nicht vorausgesetzt, ist also die Probeflüssigkeit in Folge zu grosser Einwage sehr dunkel geworden, so wird das Verdünnen sehr langwierig und gar oft ist ein 20maliges Stürzen und Wenden der Messröhre nicht genügend, die Flüssigkeit darin gleichmässig zu mischen; man überzeugt sich hievon, wenn man das kurze Vergleichungsrohr vor dem rückwärts

gehaltenen Papier neben dem Messrohr auf- und abschiebt, wo dann die Unterschiede in den Farbenintensitäten sehr deutlich werden, und so lange die ganze in der Messröhre befindliche Flüssigkeitssäule nicht durchaus gleiche Farbe zeigt, muss fortgemischt werden. Es ist dann gut, in einem graduirten Cylinder das Volum der Probelösung so weit zu verdünnen, dass man zur Vergleichung der Farbentöne nicht viel Verdünnwasser braucht, und wenn man die Verdünnung auf irgend ein passendes Vielfaches der in den Tabellen verzeichneten Volumina vornimmt, so kann man mittelst derselben ebenfalls in der einfachsten Art durch blosse Multiplication den Procentgehalt an Kupfer finden.

Schlacken vom Rohschmelzen der Kupferhüttenprocesse müssen mit Natronkali aufgeschlossen werden, von späteren Schmelzungen herrührende Schlacken lassen sich, da sie niedriger silicirt sind, durch Säuren meistentheils genügend aufschliessen; bituminöse Probesubstanzen muss man vorher ausglühen.

Sind die Probelösungen zu schwach gefärbt, so ist ein Eindampfen behufs Concentration der Kupferlösung nicht zu empfehlen; man wiederhole lieber die Probe mit der Vorsicht, das aufgemessene Volum direct vergleichbarer Farbenstärke nicht zu überschreiten, wozu eventuell die eingedampfte Probe als Controle benutzt werden kann, oder man wäge ein grösseres Quantum zur Probe ein. Bei sehr armen Proben weichen die gefundenen Kupferhälte von einander bedeutend ab.

v. Hubert theilt die beiden ersten folgenden Tabellen I und II mit, welche bei Aufsuchung des procentischen Kupferhaltes dann anzuwenden sind, wenn die Normallösung verdünnt werden musste; die Tabellen III und IV sind von mir berechnet und dann in Gebrauch zu nehmen, wenn die Probelösung verdünnt worden ist.

Tabelle I.

Berechnet für eine Einwage von 2 g = 150 cbcm aufgemessenes Volum der Probelösung

Volum der verdünnten Normallösung in der Messröhre in Cubikcentimetern	entspricht Procenten an Kupfer	Volum der verdünnten Normallösung in der Messröhre in Cubikcentimetern	entspricht Procenten an Kupfer
5,0	3,750	7,6	2,460
5,1	675	7,7	430
5,2	600	7,8	400
5,3	525	7,9	370
5,4	465	8,0	340
5,5	405	8,1	310
5,6	365	8,2	280
5,7	285	8,3	250
5,8	225	8,4	222
5,9	165	8,5	205
6,0	120	8,6	175
6,1	060	8,7	145
6,2	015	8,8	130
6,3	2,970	8,9	100
6,4	895	9,0	070
6,5	880	9,1	055
6,6	835	9,2	025
6,7	790	9,3	010
6,8	745	9,4	1,980
6,9	715	9,5	965
7,0	650	9,6	950
7,1	640	9,7	920
7,2	595	9,8	905
7,3	556	9,9	890
7,4	520	10,0	875
7,5	490		

Tabelle II.

Berechnet für eine Einwage von 5 g = 100 cbcm aufgemessenes Volum der Probelösung.

Volum der verdünnten Normallösung in der Messröhre in Cubikcentimetern	entspricht Procenten an Kupfer	Volum der verdünnten Normallösung in der Messröhre in Cubikcentimetern	entspricht Procenten an Kupfer
5,0	0,0500	7,6	0,0330
5,1	0490	7,7	0324
5,2	0480	7,8	0320
5,3	0471	7,9	0316
5,4	0462	8,0	0312
5,5	0454	8,1	0308
5,6	0446	8,2	0304
5,7	0438	8,3	0300
5,8	0430	8,4	0296
5,9	0422	8,5	0294
6,0	0416	8,6	0290
6,1	0408	8,7	0286
6,2	0402	8,8	0284
6,3	0396	8,9	0280
6,4	0390	9,0	0276
6,5	0384	9,1	0274
6,6	0378	9,2	0270
6,7	0372	9,3	0268
6,8	0366	9,4	0264
6,9	0362	9,5	0262
7,0	0356	9,6	0260
7,1	0352	9,7	0256
7,2	0346	9,8	0254
7,3	0342	9,9	0252
7,4	0336	10,0	0250
7,5	0332		

Tabelle III.

Volum der verdünnten Probelösung in der Messröhre in Cubikcentimetern	Die Probelösung von 2 g = Cubikcentimetern										
	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
	entspricht metallischem Kupfer in Procenten										
5,0	**3,750**	**4,000**	**4,250**	**4,500**	**4,750**	**5,000**	**5,250**	**5,500**	**5,750**	**6,000**	**6,250**
5,1	825	080	335	590	845	100	335	610	865	120	375
5,2	900	160	420	680	940	200	460	720	980	240	500
5,3	975	240	505	770	**5,035**	300	525	830	**6,095**	360	625
5,4	**4,050**	320	590	860	130	400	670	940	210	480	750
5,5	125	400	675	950	225	500	775	**6,050**	325	600	875
5,6	200	480	760	**5,040**	320	600	880	160	440	720	**7,000**
5,7	275	560	845	130	415	700	985	270	555	840	125
5,8	350	640	930	220	510	800	**6,090**	380	670	960	250
5,9	425	720	**5,015**	310	605	900	195	490	785	**7,080**	375
6,0	500	800	100	400	700	**6,000**	300	600	900	200	500
6,1	575	880	185	490	795	100	405	710	**7,015**	320	625
6,2	650	960	270	580	890	200	510	820	130	440	750
6,3	725	**5,040**	355	670	985	300	615	930	245	560	875
6,4	800	120	440	760	**6,080**	400	720	**7,040**	360	680	**8,000**
6,5	875	200	525	850	175	500	825	150	475	800	125
6,6	950	280	610	940	270	600	930	260	590	920	250
6,7	**5,025**	360	695	**6,030**	365	700	**7,035**	370	705	**8,040**	375
6,8	100	440	780	120	460	800	140	480	820	160	500
6,9	175	520	865	210	555	900	245	590	935	280	625
7,0	250	600	950	300	650	**7,000**	350	700	**8,050**	400	750
7,1	325	680	**6,035**	390	745	100	455	810	165	520	875
7,2	400	760	120	480	840	200	560	920	280	640	**9,000**
7,3	475	840	205	570	935	300	665	**8,030**	395	760	125
7,4	550	920	290	660	**7,030**	400	770	140	510	880	250
7,5	625	**6,000**	375	750	125	500	875	250	625	**9,000**	375

Tabelle III.

Volum der verdünnten Probelösung in der Messröhre in Cubikcentimetern	Die Probelösung von 2 g = Cubikcentimetern										
	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
	entspricht metallischem Kupfer in Procenten										
7,6	5,700	6,080	6,460	6,740	7,220	7,600	7,980	8,360	8,740	9,120	9,500
7,7	775	160	545	830	315	700	8,085	470	855	240	625
7,8	850	240	630	920	410	800	190	580	970	360	750
7,9	925	320	715	7,010	505	900	295	690	9,085	480	875
8,0	6,000	400	800	100	600	8,000	400	800	200	600	10,000
8,1	075	480	885	190	695	100	505	910	315	720	125
8,2	150	560	970	280	790	200	610	9,020	430	840	250
8,3	225	640	7,055	370	885	300	715	130	545	960	375
8,4	300	720	140	460	980	400	820	240	660	10,080	500
8,5	375	800	225	550	8,075	500	925	350	775	200	625
8,6	450	880	310	640	170	600	9,030	460	890	320	750
8,7	525	960	395	730	265	700	135	570	10,005	440	875
8,8	600	7,040	480	820	360	800	240	680	120	560	11,000
8,9	675	120	565	910	455	900	345	790	235	680	125
9,0	750	200	650	8,000	550	9,000	450	900	350	800	250
9,1	825	280	735	090	645	100	555	10,010	465	920	375
9,2	900	360	820	180	740	200	660	120	580	11,040	500
9,3	975	440	905	270	835	300	765	230	695	160	625
9,4	7,050	520	990	360	930	400	870	340	810	280	750
9,5	125	600	8,075	450	9,025	500	975	450	925	400	875
9,6	200	680	160	540	120	600	10,080	560	11,040	520	12,000
9,7	275	760	245	630	215	700	185	670	155	640	125
9,8	350	840	330	720	310	800	290	780	270	760	250
9,9	425	920	415	810	405	900	395	890	385	880	375
10,0	500	8,000	500	9,000	500	10,000	500	11,000	500	12,000	500

Tabelle IV.

Volum der verdünnten Probelösung in der Messröhre in Cubikcentimetern	Die Probelösung von 5 g = Cubikcentimetern										
	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
	entspricht metallischem Kupfer in Procenten										
5,0	**1**,500	**1**,600	**1**,700	**1**,800	**1**,900	**2**,000	**2**,100	**2**,200	**2**,300	**2**,400	2,500
5,1	530	632	734	836	938	040	142	244	346	448	550
5,2	560	664	768	872	976	080	184	288	392	496	600
5,3	590	696	802	908	**2**,014	120	226	332	438	544	650
5,4	620	728	836	944	052	160	268	376	484	592	700
5,5	650	760	870	980	090	200	310	420	530	640	750
5,6	680	792	904	**2**,016	128	240	352	464	576	688	800
5,7	710	824	938	052	166	280	394	508	622	736	850
5,8	740	856	972	088	204	320	436	552	668	784	900
5,9	770	888	**2**,006	124	242	360	478	596	714	832	950
6,0	800	920	040	160	280	400	520	640	760	880	**3**,000
6,1	830	952	074	196	318	440	562	684	806	928	050
6,2	860	984	108	232	356	480	604	728	852	976	100
6,3	890	**2**,016	142	268	394	520	646	772	898	**3**,024	150
6,4	920	048	176	304	432	560	688	816	944	072	200
6,5	950	080	210	340	470	600	730	860	990	120	250
6,6	980	112	244	376	508	640	772	904	**3**,036	168	300
6,7	**2**,010	144	278	412	546	680	814	948	082	216	350
6,8	040	176	312	448	584	720	856	992	128	264	400
6,9	070	208	346	484	622	760	898	**3**,036	174	312	450
7,0	100	240	380	520	660	800	940	080	220	360	500
7,1	130	272	414	556	698	840	982	124	266	408	550
7,2	160	304	448	592	736	880	**3**,024	168	312	456	600
7,3	190	336	482	628	774	920	066	212	358	504	650
7,4	220	368	516	664	812	960	108	256	404	552	700
7,5	250	400	550	700	850	**3**,000	150	300	450	600	750

Tabelle IV.

Volum der verdünnten Probelösung in der Messröhre in Cubikcentimetern	Die Probelösung von 5 g = Cubikcentimetern										
	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
	entspricht metallischem Kupfer in Procenten										
7,6	2,280	2,432	2,584	2,736	2,888	3,040	3,192	3,344	3,496	3,648	3,800
7,7	310	468	618	772	926	080	234	388	542	696	850
7,8	340	496	652	808	964	120	276	432	588	744	900
7,9	370	528	686	844	3,002	160	318	476	634	792	950
8,0	400	560	720	880	040	200	360	520	680	840	4,000
8,1	430	592	754	916	078	240	402	564	726	888	050
8,2	460	624	788	952	116	280	444	608	772	936	100
8,3	490	656	822	998	154	320	486	652	818	984	150
8,4	520	688	856	3,024	192	360	528	696	864	4,032	200
8,5	550	720	890	060	230	400	570	740	910	080	250
8,6	580	752	924	096	268	440	612	784	956	128	300
8,7	610	784	958	132	306	480	654	828	4,002	176	350
8,8	640	816	992	178	344	520	696	872	048	224	400
8,9	670	848	3,026	204	382	560	738	916	094	272	450
9,0	700	880	060	240	420	600	780	960	140	320	500
9,1	730	912	094	276	458	640	822	4,004	186	368	550
9,2	760	944	128	312	496	680	864	048	232	416	600
9,3	790	976	162	358	534	720	906	092	278	464	650
9,4	820	3,008	196	384	572	760	948	136	324	512	700
9,5	850	040	230	420	610	800	990	180	370	560	750
9,6	880	072	264	456	648	840	4,032	224	416	608	800
9,7	910	104	298	492	686	880	074	268	462	656	850
9,8	940	136	332	538	724	920	126	312	508	704	900
9,9	970	168	366	564	762	960	158	356	554	752	950
10,0	3,000	200	400	600	800	4,000	200	400	600	800	5,000

2) Colorimetrische Methode der Kupferbestimmung nach Heine. Diese Methode ist nur für kupferarme Substanzen anwendbar; man benutzt mehrere Normallösungen zur Vergleichung, deren Kupfergehalt pro Volumseinheit bekannt ist, und die in viereckigen Flaschen von genau gleicher Grösse, d. h. in Flaschen von rechteckigem (nicht quadratischem) Horizontalquerschnitt gefüllt werden, so dass dieselbe Flüssigkeit zweimal, von der schmäleren und von der breiteren Seite aus, beurtheilt werden kann, wozu man hinter die Flasche ein Blatt weissen Papiers anlegt. Die Vergleichungsgläser von sämmtlich gleichem Querschnitt sind mensurirt, und der Kupfergehalt der Probesubstanz demnach aus dem Volumen der Probeflüssigkeit und dem bekannten Kupfergehalt der gleich stark gefärbten Normallösung leicht zu berechnen.

Müller[1]) hat einen Apparat angegeben, mittelst dessen sich beliebige Kupfermengen schnell und genau bestimmen lassen; der Apparat, das Complementärcolorimeter, ist aber mehr ein physikalischer, als docimastischer, und beruht auf der Neutralisation der blauen Farbe der Flüssigkeit durch eine complementär gefärbte Glasplatte (orange), und Berechnung des Kupfergehaltes aus dem umgekehrten Verhältniss, in welchem der Gehalt des färbenden Körpers zu den wirksamen Flüssigkeitssäulen steht. Bei Abhaltung des seitlich einfallenden Lichtes wird die Höhe der Flüssigkeitssäule nach Millimetern gemessen, bei welcher die complementär gefärbte Glasplatte weiss erscheint; da nun auch das Volumen der Probeflüssigkeit (im Apparat selbst) gemessen wird und somit bekannt ist, so lässt sich der Kupfergehalt in der Probesubstanz berechnen.

Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd in Schlacken, Hüttenproducten etc. Man löst die Substanz unter Zuleitung eines Stromes von Kohlensäure in Salzsäure und bestimmt in dieser Lösung das Kupferoxyd mittelst Zinnchlorür, in einer zweiten Probe aber den gesammten Kupfergehalt durch Lösen der Probesubstanz in Königswasser oder Salpetersäure, Abdampfen der Lösung zur Trockne, Aufnehmen in schwach angesäuertem Wasser und Fällen des Kupfers als Sulfür, oder durch Elektrolyse, oder durch Maassanalyse.

Untersuchung des Kupfers.

Qualitative Untersuchung des Kupfers. Die Handelskupfersorten sind nie rein, sondern enthalten stets etwas Kupferoxydul, gewöhnlich Schwefel, Arsen, Antimon, Eisen, Silber und Blei, seltener Zinn, Zink, Wismuth und Kohlenstoff. Die Gegenwart dieser Verunreinigungen wird folgends nachgewiesen:

---

[1]) A. Müller, „Das Complementärcolorimeter", Chemnitz, 1854.

Bleibt bei der Lösung des zu prüfenden Kupfers in Salpetersäure ein weisser, unlöslicher Rückstand, so ist derselbe Zinn oder Antimon, oder beide, und dieselben sind weiter zu prüfen und zu unterscheiden; auch Arsen kann hier mit zurückgeblieben sein. Man löst eine neue Menge in Königswasser, neutralisirt die klare Lösung mit Ammon und fällt mit Schwefelkalium; nach dem Absetzen des Niederschlags filtrirt man ab, wäscht aus, setzt zu dem Filtrat einen grossen Ueberschuss einer recht starken Lösung von schwefliger Säure, digerirt im Wasserbade und kocht dann, bis alle schweflige Säure verjagt ist. Man filtrirt nun ab und sucht im Filtrat mit Schwefelwasserstoff die arsenige Säure; die Schwefelmetalle des Zinns und Antimons, welche in dem Filter zurückbleiben, werden durch Auflegen des Filters auf Fliesspapier möglichst von Wasser befreit, und in einem Bechergläschen mit starker Salzsäure behandelt, bis alles gelöst ist. Die Lösung bringt man auf ein Platinschälchen und fügt ein Stückchen Zink hinzu, wodurch beide Metalle gefällt werden, und die Gegenwart des Antimons sich sogleich durch Schwarzfärben des Platins zu erkennen gibt; nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung in der Platinschale nimmt man das zurückgebliebene Zink heraus, und erwärmt den Platindeckel sammt Inhalt mit etwas Salzsäure, wodurch das Zinn gelöst wird, das Antimon aber in Form schwarzer Flocken zurückbleibt. Man filtrirt ab, und prüft im Filtrat mit Quecksilberchlorid auf Zinn.

Einen Theil der salpetersauren Lösung verdampft man unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne; bleibt nach dem Aufnehmen des Rückstandes in mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser ein unlöslicher Rückstand von weisser Farbe, so war Blei zugegen.

Uebersättigt man einen Theil dieser Kupfersulfatlösung mit Ammoniak, so entsteht bei Gegenwart von Eisen ein flockiger, rothbrauner, bei Gegenwart von Wismut ein weisser flockiger Niederschlag. Filtrirt man denselben ab, löst in ganz wenig Salzsäure auf und verdünnt dann mit viel Wasser, so zeigt eine weisse Trübung das Wismut, und ein blauer Niederschlag nach Versetzen der Lösung mit Ferrocyankalium das Eisen an.

Die Anwesenheit des Silbers wird durch Zusatz von Salzsäure zu der Silbernitratlösung nachgewiesen. Das Kupfer enthält indessen meist nur sehr geringe Mengen Silber, die man besser durch Cupellation bestimmen kann.

Bestimmung des Kupfers. Am genauesten lässt sich der Kupfergehalt durch die Elektrolyse ermitteln.

Cementkupfer besteht sowohl aus pulverförmigem, als auch verschieden grossen Stückchen von Kupfer; um aus diesem ungleichartigen Materiale eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, wird dasselbe durch mehrere Siebe in Posten von gleicher Korngrösse getrennt, die Posten werden gewogen und in dem Verhältniss dieser Gewichte von jeder Post der

entsprechende Antheil, z. B. $^1/_{10}$ derselben, abgewogen, und die ganze Menge dann in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird aufgemessen und ein Theil davon zur Probe genommen; aus dem so gefundenen Kupfergehalt wird dann derselbe auf die ganze Menge berechnet. Bei einer solchen Untersuchung hat Fresenius[1]) das Kupfer als Sülfür durch Glühen des gefällten Schwefelkupfers mit beigemengtem Schwefel im Wasserstoffstrom bis zu constantem Gewicht bestimmt.

Bestimmung des Arsens. Das Arsen ist eine der schädlichsten Verunreinigungen des Kupfers, da dasselbe (als Arseniat darin enthalten) das Kupfer kaltbrüchig, in grösserer Menge anwesend auch rothbrüchig macht. Wenn demnach kein Zinn gegenwärtig ist, wird das Kupfer in Königswasser gelöst, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt, und zu dem Filtrat Schwefelkalium im Ueberschuss gegeben; man filtrirt wieder ab, zersetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt abermals. Der Niederschlag auf dem Filter, das Schwefelarsen, wird in eine kleine Porcellanschale gespült, in Schwefelammonium gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, sodann in Salzsäure aufgenommen, mit Kaliumchlorat oxydirt, Weinsäure zugesetzt, mit Ammoniak übersättigt, filtrirt, und mit ammoniakalischer Magnesiamischung die Arsensäure gefällt; der abfiltrirte Niederschlag wird nochmal in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt, absetzen gelassen, über ein gewogenes Filter filtrirt, das Filter sammt Inhalt bei 100° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet, und aus diesem der Arsengehalt berechnet. 100 Gewichtstheile des Ammonmagnesiumarseniats enthalten 39,49 Proc. Arsen[2]).

Die Filtrate von der Arsenfällung werden zur Aufsuchung des Antimons benutzt, was durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wieder angesäuerte Lösung geschieht.

Bestimmung des Schwefels[3]). 25 bis 30 g des Kupfers werden mit ebenso viel Kaliumchlorat, dem 6fachen Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und 250 cbcm Wasser digerirt, bis die anfangs ausgeschiedenen schwarzen Flocken weiss werden und sich endlich lösen, wobei die Temperatur Wassersiedhitze nicht viel übersteigen soll. Zusatz von Salzsäure und mehr Kaliumchlorat beschleunigt die Lösung. Man kocht bis zum Verjagen allen freien Chlors, verdünnt stark, filtrirt und fällt mit Chlorbarium, filtrirt das Präcipitat ab, trocknet und glüht, kocht den Rückstand mit Wasser und Salzsäure aus, filtrirt wieder, und wägt das getrocknete und geglühte Bariumsulfat.

Bestimmung des Kohlenstoffs. Derselbe wird in gleicher Art, wie bei Eisen angegeben wurde, bestimmt, nur nimmt man 25 bis 30 g des Kupfers zur Probe. Der bei der Lösung verbleibende, gut gewaschene und getrocknete Rückstand wird im Sauerstoffstrom

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 15, S. 63.
[2]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 13, S. 185.
[3]) Ebenda S. 225.

verbrannt. Zur Lösung kann man Kupferchlorid-Chlorammonium, besser neutrales Eisenchlorid verwenden, doch ist bei der Verbrennung auf einen Schwefelgehalt des Kupfers Rücksicht zu nehmen.

Bestimmung von Phosphor in Kupfer und Phosphorkupfer (Phosphorkupferlegirungen). Je nach dem Phosphorgehalt werden 5 bis 20 g in Königswasser gelöst, unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne gedampft, Natriumcarbonat im Ueberschuss zugesetzt, abermals zur Trockne gebracht, die Masse in einem Platintiegel geglüht und mit Wasser ausgelaugt. Man filtrirt ab, fügt Salzsäure zu dem Filtrat und dampft dieses zur Trockne; der wässerige abfiltrirte Auszug davon wird schwach angesäuert, zur Ausfällung von Arsen und Antimon Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, diese Metalle abfiltrirt, das Filtrat zur Verjagung von Schwefelwasserstoff ausgekocht, Ammoniak zugesetzt, bis die Flüssigkeit darnach riecht, und die Phosphorsäure durch ammoniakalische Magnesiamischung gefällt.

Bestimmung des Kupferoxyduls nach Hampe[1]). Zu diesem Versuch verwendet man das Kupfer am besten in Form dünn gewalzter Bleche oder abgemeisselter Stücke, weniger gut als Feilspäne; letztere werden zuerst zur Entfernung mechanisch beigemengten Eisens mit dem Magnet behandelt, dann mit verdünnter Kalilauge gekocht, um sie von anhaftendem Fett zu befreien. Es ist nöthig, dass bei dieser Untersuchung auf jedes Gramm Kupfer mindestens 100 cbcm Wasser kommen, und jede Erwärmung möglichst vermieden wird.

Etwa 10 g des zu untersuchenden Kupfers werden in das 150- bis 200fache Gewicht destillirten Wassers geschüttet, in welchem etwas mehr chemisch reines Silbernitrat gelöst ist, als die vollständige Umsetzung des Kupfers erfordert; man lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren stehen, filtrirt ab und wäscht gut aus.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,Cu_2O + 6\,AgNO_3 + x\,H_2O = (Cu_4N_2O_9 + 3\,H_2O) + 2\,(CuN_2O_6) + 6\,Ag + (x-3)\,H_2O.$$

Der auf dem Filter getrocknete Rückstand wird mit dem veraschten Filter in Salpetersäure gelöst, nöthigenfalls filtrirt, das in Lösung befindliche Silber durch eine möglichst juste Menge Salzsäure gefällt, die Lösung dann verdünnt, filtrirt, und das Filtrat durch Kochen eingeengt. Man verdünnt hierauf mit viel Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein; der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Schwefelnatrium behandelt, die Sulfosalze von Antimon und Arsen wieder durch Filtriren abgeschieden, der Rückstand auf dem Filter getrocknet, das Filter dann verascht, mit dem trockenen Rückstand in Salpetersäure gelöst, einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, zur Trockne gedampft, in Wasser aufgenommen, das Bleisulfat abfiltrirt und das Kupfer in bekannter Weise als Sulfür oder besser, wenn kein Blei gegenwärtig ist, in der salpetersauren Lösung elek-

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 13, S. 207.

trolytisch bestimmt. Das Gewicht dieses Kupfers mit 1,6895 multiplicirt gibt die Menge des vorhandenen Kupferoxyduls.

Darstellung chemisch reinen Silbernitrats nach Stas[1]). Man löst Brandsilber in Salpetersäure auf, dampft die Lösung zur Trockne ab, schmilzt den Rückstand längere Zeit, löst dann in Wasser auf, filtrirt und fällt das Silber in der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure. Man lässt absetzen, decantirt, wäscht aus, filtrirt und trocknet, reibt das trockne Chlorsilber fein auf, digerirt längere Zeit in mässiger Wärme mit Königswasser, verdünnt dann und filtrirt abermals. Das getrocknete Chlorsilber wird mit Soda reducirt, und das reducirte Silber nochmals mit Salpeter und Borax umgeschmolzen. Dieses chemisch reine Silber löst man in reiner Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, bringt die Lösung zur Trockne, schmilzt den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur, löst ihn endlich in Wasser auf und dampft zur Krystallisation ein. Die Krystalle bewahrt man im Dunkeln oder in mit schwarzem Papier umklebten Fläschchen auf, und löst zum Gebrauche davon die nöthige Menge in Wasser.

Bestimmung des Kupferglimmers. Kupfererze, welche Antimon und Nickel enthalten, geben ein Kupfer, das in seiner Masse goldgelbe, hexagonale Blättchen von Kupferglimmer (Nickel- und Kupferantimoniat) ziemlich gleichförmig vertheilt enthält, welches das Kupfer für jede Verwendung untauglich macht. Bei dem Auflösen des Metalls in kalter Salpetersäure bleiben dieselben ungelöst zurück und können nach gutem Auswaschen und Filtriren über Glaswolle in einem vorher gewogenen Trichterchen und nachherigem Trocknen bei 100° C. bis zu constantem Gewicht bestimmt werden.

Kupferanalyse. Eine von Hampe sehr ausführlich beschriebene Methode der Analyse des Kupfers findet sich in: „Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate," Bd. 27, S. 205, und in „Ztschr. f. anal. Chemie," Bd. 13, S. 179.

---

[1]) Dessen „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, übersetzt von Arnstein," Leipzig, 1867.

Silber.

Die Probe auf Silber ist die einzige auf trockenem Wege, welche allen Anforderungen entspricht, und obwohl auch hier eine absolute, bis in das Kleinste gehende Genauigkeit nicht zu erreichen ist, so lässt dieselbe doch nichts zu wünschen übrig; sie kann für alle Probesubstanzen angewendet werden, doch wird sie für reicheres Probengut, wie Münzen, Brandsilber etc., ungenauer, und dann wird der nasse Weg für Ermittelung des Silbergehaltes gewählt. Dafür erhält man bei an Silber armen Probesubstanzen nur durch die trockene Probe richtige und genaue Resultate, viel richtiger, als sie in solchem Falle durch die chemische Analyse ermittelt werden können.

Die auf Silber zu prüfenden Körper sind sowohl Erze, als auch Hüttenproducte und Legirungen.

Silbererze. Die eigentlichen Silbererze, d. h. solche, in welchen das Silber einen Hauptbestandtheil ausmacht, sind selten. Solche sind:

1) Gediegen Silber, theils rein, theils goldhaltig, oder mit kleinen Beimengungen von Eisen, Kupfer, Antimon, Arsen, mit bis 90 Proc. Silber.

2) Amalgam ($AgHg$ oder Ag_2Hg_3) mit 26,5 oder 35 Proc. Silber.

3) Hornsilber, Chlorsilber, Kerargyrit ($HgCl$) mit 75, dann Bromsilber, Bromit ($AgBr$) mit 58, und Jodsilber, Jodit (AgJ) mit 46 Proc. Silber.

4) Tellursilber, Petzit (Ag_2Te) mit 62,8 und Antimonsilber, Diskrasit (Ag_2Sb oder Ag_3Sb) mit 64 oder 84 Proc. Silber.

5) Verbindungen des Silbers mit Arsen, Antimon und Schwefel; diese sind:

a. Silberglanz, Glaserz, Argentit (Ag_2S) mit 87 Proc. Silber.

b. Silberantimonglanz, Miargyrit ($AgSbS_2 = Ag_2S + Sb_2S_3$) mit 35,9 Proc.

c. Pyrargyrit, Antimonsilberblende, dunkles Rothgiltigerz ($Ag_3SbS_3 = 3Ag_2S + Sb_2S_3$) mit 65,4 Proc.

d. Proustit, Arsensilberblende, lichtes Rothgiltigerz ($Ag_3AsS_3 = 3Ag_2S + As_2S_3$) mit 59 Proc.

e. Silberfahlerz, Weissgiltigerz (siehe Fahlerz) mit 31,8 Proc.

f. Silberkupferglanz, Stromeierit ($Cu_2S + Ag_2S$) mit 52,9 Proc.

g. Polybasit, Eugenglanz ($9\,Ag_2S + As_2S_3$) mit 64 bis 72 Proc.

h. Stefanit, Sprödglaserz, Melanglanz ($5\,Ag_2S + Sb_2S_3$) mit 70,4 Proc.

i. Schilfglaserz, Freieslebenit ($5\,Pb, Ag^2)S + 2\,Sb_2S_3$) mit 22,5 Proc. Silber.

6) In weitaus der grössten Menge vorkommend und deshalb eigentlich wichtiger sind jene Erze, welche neben geringeren Mengen Silber noch andere nutzbare Metalle enthalten; hierher gehören:

a. Silberhaltende Bleierze, hauptsächlich Bleiglanz, deren Silbergehalt sich zwischen Spuren bis 0,7 Proc. bewegt.

b. Silberhaltende Kupfererze, wie Fahlerz, mit meistens nur etlichen Zehntel, manchmal aber auch mit einigen Procenten an Silber.

c. Silberhaltende Zinkblenden mit bis 0,88 Proc. Silber.

d. Silberhaltende Schwefel- und Magnetkiese mit bis 0,09 Proc. Silber.

e. Silberhaltende Kobalt-, Nickel- und Wismutherze.

f. Silberhaltende arsenikalische und antimonialische Erze.

g. Gediegen Arsen und Antimon.

Alle Silbererze oder silberhaltenden Erze geben vor dem Löthrohr bei genügend langer Behandlung auf Kohle oder mit Blei auf der Capelle ein Silberkorn; der Borax löst einen Theil des Silberoxyds in der äusseren Flamme zu einem opalisirenden bis milchweissen Glase auf, in der Reductionsflamme wird das Glas klar und farblos. Die Phosphorsalzperle wird durch Silberoxyd gelblich und nach dem Erkalten opalartig, gegen das Licht gehalten gelblich und gegen Feuerschein gehalten röthlich. Mit Soda auf Kohle erfolgt die Reduction des Silberoxyds augenblicklich. Schwefel, Arsen und Antimon enthaltende Silbererze geben nebenbei die Reactionen dieser Körper.

Ausser den Erzen müssen aber sehr häufig Hüttenproducte auf Silber probirt werden; diese sind:

1) Legirungen vom Hüttenbetriebe, wie Werkblei, Frischblei; Amalgame, Blicksilber, Brandsilber, Schwarz- und Garkupfer.

2) Leche und Speisen.

3) Oxydische Producte, wie Glätte, schwarze Glätte, Abstrich, Heerd.

4) Hüttenabfälle, wie Schlacken, Flugstaub, Ofenbrüche, Krätzen, Geschur, Ofensäue.

5) Endlich sind hier noch Bronzen und Münzen zu nennen.

Silberprobe auf trockenem Wege.

Ansiede- oder Einränkprobe. Diese ist die sowohl für silberarme wie für silberreiche Substanzen, mit Ausnahme der sehr silberreichen Leguren, anwendbare und am häufigsten angewendete Probe; hiebei wird zuerst das Silber an Blei gebunden, eingeränkt, und das erhaltene silberhaltige Blei dann abgetrieben, d. h. das Silber vom Blei geschieden, wobei das Silber auf der Capelle zurückbleibt.

Beide Operationen, das Ansieden oder Einränken, und das Abtreiben sind oxydirende Schmelzungen, deren erste also die Extraction des Silbers aus dem zu untersuchenden Körper durch Blei, die zweite die Trennung des Bleies von dem Silber zum Zwecke hat.

Man wägt je nach dem Silbergehalt der Probesubstanz für die einzelnen Proben folgende Mengen ein:

Bei	unter	1 Proc. Silbergehalt	5 g
„	über	„ „	2,5 „
„	mehreren Procent	„	1,0 bis 0,5 „

Man nimmt auch hier stets zwei Proben, die Probe und die Gegenprobe, vor; bei sehr armen Substanzen muss man, um ein auswägbares Silberkorn zu erhalten, je nach dem Silbergehalte 20, selbst bis 100 Posten à 5 g (vorzüglich dann, wenn die Probesubstanzen zugleich auf Gold zu prüfen sind) einwägen, dieselben einränken, je 2 bis 4 der erhaltenen Bleikönige wieder ansieden, und so fortfahren, bis man nur einen König erhält, den man abtreibt. In dieser Weise ausgeführte Silberproben nennt man Concentrationsproben.

Man kann übrigens auch, wenn zwei Könige zur Bestimmung genügen, dieselben auf eine entsprechend grosse Capelle setzen und zusammen abtreiben, wozu man dann bloss vier Probeposten abzuwägen braucht, oder man siedet sogleich 10 g Probesubstanz an, was jedoch nur dann möglich wird, wenn nicht viel Blei zur Probe zugeschlagen werden muss, und voraussichtlich ein wägbares Silberkorn erfolgt.

Aber auch in dem Falle, wenn die Probesubstanzen sehr reich an Silber sind, z. B. mehrere Procente davon enthalten, ist es nothwendig, mehrere Proben vorzunehmen, und den Durchschnitt aus allen (wohl gelungenen) als richtigen Halt zu betrachten, weil besonders in Stufferzen oder bei solchen Erzen, die viel mit Gangart vermengt sind, das Silber sehr ungleich vertheilt ist. Vier bis acht Proben, bei deren Vornahme keinerlei Fehler unterlaufen ist, sind für solche Fälle hinlänglich. Ist es nun möglich, die ganze zu übernehmende Erzpost vor dem Probiren gehörig zu zerkleinern, und von dem zerkleinerten Gut Probe zu nehmen, dann ist, weil man einen genaueren Durchschnitt der Einlösungspost erhält, die Anstellung bloss zweier Proben genügend.

Das Ansieden. Die Probe wird folgends ausgeführt: In die auf ein Auftragbrett gestellten Ansiedescherben wird zuerst ein Theil der erforderlichen Menge granulirtes Blei gebracht, darauf das Erz oder die sonstige Probesubstanz auf einer Schlichwage genau abgewogen und auf das Blei geschüttet, beide in dem Scherben mit einem Glasstab gut durchgemengt, dann der andere Theil Blei gleichmässig daraufgestreut, und etwa 1 g Boraxglas, und wenn das Erz stark quarzig ist, auch etwa 0,5 g Bleiglätte zugegeben. Der Borax hat nicht nur den Zweck, Erden und Metalloxyde zu verschlacken, sondern auch die sich bildende Schlacke zu verflüssigen, und je strengflüssiger diese Oxyde sind (Zink, Zinn), um so mehr Borax muss gegeben werden; wenn nöthig, wird davon noch nach dem Einschmelzen nachgetragen. Viel Borax gleich anfangs anzuwenden ist aber nicht gut, weil sich dann das Metallbad zu rasch mit Schlacke bedeckt, wodurch wegen unvollständiger Zersetzung des Probemehls Silberverluste durch Verschlackung entstehen, die völlige Zersetzung der Probesubstanz aber dem nach dem Einschmelzen sich bildenden Bleioxyd vorbehalten ist.

Die fremdartigen Beimengungen der Probeposten bedingen auch die Menge des zuzusetzenden Bleies, indem um so mehr davon genommen werden muss, je strengflüssiger die Oxyde, also je weniger leicht auflösbar von Bleioxyd, und je schwieriger zersetzbar vorhandene fremde Schwefelungen sind. Bei Bleierzen genügt die 4- bis 8fache Menge Blei, zinkische und kupferhaltige Erze erfordern bis die 20fache Menge, Nickel und Kobalt haltendes Probengut eben so viel Blei. Von dem nöthigen granulirten Blei wird gewöhnlich $^1/_3$ zuerst in den Scherben gebracht und mit dem Probemehl gemengt, die anderen $^2/_3$ darüber gestreut, und sind in den Probirlaboratorien schon eigene solche Löffel vorräthig (kleiner und grosser Bleilöffel), welche die erforderliche Menge Blei fassen; dasselbe wird nämlich nie gewogen, sondern nur gemessen.

Die vorbereiteten Proben werden in die hellrothglühende Muffel eingetragen und möglichst rasch zum Einschmelzen gebracht, indem man abgeäthmete Kohlen vor die Muffelmündung legt, und je strengflüssigere Oxyde zu verschlacken sind, um so stärker muss die Muffel geheizt werden; um Abkühlung zu verhüten, schliesst man auch die Muffelmündung. Das Blei schmilzt ein, während alle specifisch leichteren Theile sich an die Oberfläche begeben, wo sie nach und nach von dem sich bildenden oder auch schon zugesetzten Bleioxyd verschlackt werden, während der Silbergehalt von dem Blei successive aufgenommen wird; diese Periode bei dem Ansieden nennt man die Einschmelzperiode oder das erste Heissthun.

Wenn nach $^1/_4$ Stunde bis 20 Minuten oder überhaupt dann, wenn beim Nachsehen in die Muffel die Massen völlig flüssig sind und eine glatte Oberfläche ohne ungeschmolzene auf dem Bleibad schwimmende Partien zeigen, so ist am Rande ein deutlich unterscheidbarer, dunklerer Schlackenring bemerkbar, und es folgt nun die Verschlackungs-

periode oder das Kaltthun. Man öffnet die Muffelmündung zum Theil, wodurch die Muffel abkühlt und ungehindert atmosphärische Luft zu den Proben hinzutreten kann; das sich bildende Bleioxyd wirkt nun zerlegend auf vorhandene Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen, und scheidet das Silber daraus weiter aus, welches von dem flüssigen Blei aufgenommen wird. Durch die stetige Bildung von Bleioxyd wird auch die Schlackenmenge immer grösser, das Bleioxyd sinkt über die convexe Oberfläche des geschmolzenen Bleies beständig herab, der Schlackenring, in dessen Mitte der Metallspiegel, das Auge, sichtbar ist, wird immer breiter, und bedeckt endlich das ganze Metallbad, welches Stadium nach etwa $^1/_2$ Stunde eintritt.

Man schliesst nun die Muffelmündung wieder, schürt die Kohlen im Ofen, und es folgt das zweite Heissthun, welches lediglich zum Zwecke hat, die geschmolzenen Massen in dünnen Fluss zu bringen, damit bei dem folgenden Ausgiessen derselben sich Blei und Schlacke gut trennen; nach 5 bis 10 Minuten werden die genug erhitzten Proben herausgenommen und in mit Kreide oder Röthel ausgestrichene, angewärmte Ingussbleche ausgeleert. Nach dem Erkalten werden die Bleikönige entschlackt, in eine rundliche Form gehämmert und später auf die Capellen aufgesetzt. Spröde Bleikönige müssen nochmal angesotten werden; sie resultiren bei zu wenig angewendetem Blei, bei zu niedriger Temperatur während des zweiten Heissthuns, sowie auch bei zu grossem Antimongehalt des Probengutes, welcher grösstentheils bei dem Blei zurückbleibt.

Nach erfolgtem Austragen der eingetränkten Proben aus der Muffel wird der Ofen wieder geschürt, Kohle aufgegeben, und die nöthige Anzahl Capellen eingetragen, um sie abzuäthmen, d. h. alle Feuchtigkeit daraus zu verjagen; der Capellen dürfen nicht zu viele in der Muffel stehen, weil sie sonst ungleich austrocknen und ungleich treiben, und die nahe der Muffelmündung stehenden leicht einfrieren. Die Capellen sollen wo möglich bloss den mittleren Raum der Muffel einnehmen, und richtet sich ihre Anzahl nach der Grösse der Muffel; die Capellen müssen, bevor die Bleie eingetragen werden, so heiss sein, dass zwischen dem Boden derselben und dem Muffelboden kein dunkler Streifen wahrzunehmen ist, d. h. dass sie die Temperatur der Muffel vollständig angenommen haben, welche sich in heller Rothgluth befinden muss.

Das Abtreiben. Diese Operation ist ein rein oxydirendes Schmelzen. Die ausgeschlackten Werkbleie werden mit einer Kluft auf die Capellen aufgesetzt, eine glühende Kohle vor die Muffelmündung gelegt und diese geschlossen, um die Werkbleie rasch einzuschmelzen, was um so nöthiger wird, je strengflüssiger die Oxyde sind, welche die in dem Blei mit enthaltenen Metalle geben. Dieses erste Heissthun hat den Zweck, das Antreiben der Bleie zu befördern, und wenn die anfangs unmittelbar nach dem Einschmelzen matte Oberfläche des Metallbades sich blank zeigt, wird die Muffelmündung geöffnet, so erhalten, und nicht mehr nachgeschürt, um Verflüchtigung von Silber zu vermeiden; die Proben werden in dieser

Weise $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen, und ist dieses die Periode des Kaltthuns. Ueber die anfangs nur wenig, später immer mehr convex werdende Oberfläche des Metallbades gleiten die anfangs nur als Pünktchen, später als Schüppchen immer deutlicher erscheinenden Oxydhäutchen ab und werden von der Capelle aufgesogen; das Silber reichert sich in dem verbleibenden metallischen Blei immer mehr an.

Nicht nur wegen dieser Anreicherung, in Folge dessen die Bleisilberlegur immer strengflüssiger wird, sondern auch wegen der Differenz der Schmelzpunkte zwischen metallischem Blei und Glätte (330 und 980° C.) soll die Temperatur jetzt wieder in der Muffel nach und nach gesteigert werden, jedoch ist dies hauptsächlich erst gegen Ende nothwendig, da bei zu hoher Temperatur während des Treibens das Silbercalo, wie schon erwähnt wurde, zu gross wird. Im Allgemeinen gilt der Grundsatz der alten, praktischen Probirer:

Kühl getrieben, heisser Blick
Ist des Probirers Meisterstück.

Man hat die Temperatur in der Muffel so zu leiten, dass der aus der Capelle aufsteigende Bleirauch etwa bis zur halben Höhe der Muffel emporwirbelt, und sich dann seitlich verliert, wobei sich immer am Rande der Capelle Federglätte zeigt; bei zu hoher Temperatur steigt dieser Rauch gerade in die Höhe, und keine an ihrem Glanze wahrnehmbare Federglätte zeigt sich in der Capelle, bei zu niedriger Temperatur dagegen streicht der Rauch gleich über den Capellenrand seitlich ab, und man muss durch Vorlegen frischer Kohlen, wenn möglich auch durch Zurückschieben der Capellen an die Rückwand der Muffel, oder durch erneutes Nachschüren die Muffel in höhere Temperatur bringen. Gegen das Ende des Treibens werden die Glättaugen immer grösser und erscheinen unter einander netzartig verbunden; dies ist das Blumen des Korns. Zuletzt verschwindet diese Erscheinung, und es zeigt sich statt derselben wiederholt eine ganz dünne Oxydschicht auf dem Silberkorn, welche in den Farben des Regenbogens spielt, bis das Korn schliesslich ganz ruhig und dunkel erscheint, das Blicken des Silbers. Schon während des Blumens muss die Temperatur in der Muffel gesteigert und so erhalten werden, d. i. das zweite Heissthun, damit das strengflüssigere Silber flüssig bleibt, die letzten Antheile Blei oxydiren und das Bleioxyd von der Capelle aufgesogen wird; nach erfolgtem Blick zieht man die Capellen etwas vor, um sie abzukühlen, weil in höherer Temperatur Silber verflüchtigt wird, und damit die Silberkörner nicht spratzen, wodurch mechanische Verluste entstehen können. Dieses Spratzen ist die Folge einer Absorption von Sauerstoff in dem flüssigen Silber, welchen es bei dem Abkühlen plötzlich wieder entlässt; gespratztes Silber zeigt blumenkohlartige Auswüchse und tritt diese Erscheinung nur bei sehr feinem Silber auf.

Nach beendeter Probe nimmt man die Capellen heraus, worauf die Silberkörner vor dem Erstarren noch einmal aufleuchten, dann werden

sie noch heiss mit der Kornzange ausgestochen, mit der Kornbürste auf der Unterseite gereinigt, und der Reihe nach ausgewogen.

Capellen, auf welchen kupferhaltiges Blei abgetrieben wurde, sind nicht rein gelb, sondern mehr grüngrau, hauptsächlich in der Mitte und um das Korn herum; bei dem Abtreiben antimonreicher Bleie bersten die Capellen leicht. Das zu den Silberproben verwendete Probirblei muss silberfrei, oder der Silbergehalt desselben muss genau bekannt sein, um denselben von dem Gewicht des Silberkorns in Abrechnung bringen zu können. Kleinere Silberkörner müssen rund, grössere halbkugelförmig und oben blank, sie dürfen nicht gespratzt sein, unten sind sie matt; im Gewichte müssen die Körner der Probe und Gegenprobe sehr nahe übereinstimmen, und sind nur sehr geringe Differenzen gestattet, welche ausgeglichen werden können. Die Auswage geschieht bis auf Tausendtel Procente. Die Körner dürfen ferner keine Wurzeln zeigen, welche stets bleihaltig sind, weil sie nicht der oxydirenden Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt waren, und sie dürfen an der Unterseite kein metallisches Blei, keinen Bleisack, haben, welcher in Folge zu kühlen oder zu früh unterbrochenen Treibens entsteht. Ein Goldgehalt bleibt bei dem Silber zurück, und ist von dem Gewichte des Silbers in Abzug zu bringen, doch ist das Silber nie chemisch rein, sondern enthält bloss 99,7 bis 99,8 Proc. metallisches Silber.

Verluste bei der Ansiedeprobe. Trotz der sehr zufriedenstellenden Genauigkeit der Silberproben bei exacter Ausführung fallen sie doch immer noch zu niedrig aus, weshalb bei dem Grossbetrieb häufig mehr Silber ausgebracht wird, weil die silberhaltigen Producte des Treibens wieder in die Manipulation zurückgehen. Diese Verluste an Silber haben einen dreifachen Grund, nämlich sie entstehen in Folge

1) der Flüchtigkeit des Silbers,
2) in Folge der Verschlackung, und
3) in Folge des Capellenzugs.

Unter dem Verlust durch Capellenzug versteht man jene Abgänge an Silber, die bei der gleichzeitigen Oxydation des Silbers und des Bleies mit dem Bleioxyd von der Capellenmasse aufgesogen werden; sie finden demnach nur bei dem Abtreiben statt. Nach von Klasek[1]) angestellten Untersuchungen sind dieselben zu Ende des Abtreibens am grössten und überhaupt um so grösser,

1) bei je höherer Temperatur getrieben wurde, wobei aber auch der Verlust durch Verflüchtigung in Anrechnung kommt, und

2) je geringer der Silbergehalt des Probengutes, d. h. je mehr Blei im Verhältniss zum Silber abzutreiben war.

Die Silberverluste durch Verschlackung sind geringer, werden aber um so bedeutender, je weiter man das Ansieden fortsetzt, wobei man

[1]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen, 1857, S. 370.

jedoch wieder einen kleineren Werkbleikönig und somit geringeren Verlust durch Capellenzug erfährt.

Klasek erhielt bei dem currenten Probiren der Pribramer Erze, wenn 20 Proben auf einmal angesotten und abgetrieben wurden, wobei nicht jede Probe einzeln mit der gehörigen Sorgfalt beobachtet werden kann, folgende Verluste:

Silbergehalt des Erzes.	Verlust an Silber vom Gehalt desselben im Erz.
0,721 Mzpfd.	3,03 Proc.
0,542 „	3,26 „
0,365 „	3,76 „
0,185 „	5,10 „
0,039 „	14,80 „

Auf der Pribramer Silberhütte sind folgende Ausgleichsdifferenzen bei dem Auswägen der Silberkörner gestattet:

Bei einem Silbergehalte

von	bis	Ausgleichbare Differenzen
0	0,15 Proc.	0,01 Proc.
0,15	0,30 „	0,02 „
0,30	0,60 „	0,03 „
0,60	1,20 „	0,04 „
1,20	2,40 „	0,05 „
2,40	4,80 „	0,07 „
4,80	9,60 „	0,10 „
9,60	höchster Halt	0,14 „

Daselbst werden die Erze (Bleiglanz) in Posten zu 5 g, mit 13 g Blei, zinkische und viel Erden haltende mit 18 g Blei in den Einränkscherben gebracht, und mit 1 g Borax bedeckt zum Ansieden in die Muffel eingesetzt. Von sehr reichen, gediegen Silber, Rothgiltigerz etc. enthaltenden Probesubstanzen wird nur 0,5 — 1 g zur Probe eingewogen.

Combinirte Blei- und Silberprobe. Auf einigen Hütten ist es üblich, den Silbergehalt eines Erzes oder Productes durch Abtreiben des bei der Bleiprobe sich ergebenden Bleikönigs zu bestimmen; diese Methode gibt aber nur dann genügende Resultate, wenn der Silbergehalt der Probesubstanz 0,140 Proc. nicht übersteigt, und ist als eigentliche Silberprobe nicht zu empfehlen. Auch muss der Bleigehalt über 30 Proc. betragen, und an fremden Bestandtheilen dürfen nur Erden mit sehr wenig anderen Metallverbindungen in dem Erze enthalten sein; je mehr von letzteren vorhanden ist, um so ungenauer wird die Probe, für oxydische Hüttenproducte jedoch ist dieselbe ganz entsprechend. (Siehe dieselbe Probe bei „Blei".)

Tiegelschmelzprobe. Diese Probe dient zum Probiren grösserer Mengen gewöhnlich ärmerer Substanzen, welche das Silber (Gold) in gediegenem Zustande oder an die Salzbilder gebunden enthalten; Erze

werden seltener in dieser Weise geprüft. Als Ansammlungsmittel für das Silber dient Blei oder Bleiglätte und Kohle oder Mehl.

In Chile wird das nach dem Krönke'schen Amalgamationsverfahren zu verhüttende Erz in folgender Weise in Tiegeln probirt: 5 g des fein geriebenen und getrockneten Erzes werden in einem glattwandigen Tiegel mit 40 g eines Gemenges beschickt, das aus 1,5 Theil Glätte, 0,15 Thln. Pottasche und 0,08 Thln. Mehl zusammengesetzt ist. Darüber gibt man noch 20 g Glätte und als Decke etwa 4 g Boraxglas, bedeckt die Tiegel und setzt sie auf eine circa 1 dcm hohe Lage glühender Coaks auf den Rost eines Windofens, worauf man die Tiegel bis zum Rande mit Holzkohlen umgibt. $^1/_4$ Stunde lang lässt man den Windofen unbedeckt, dann setzt man den Dom auf und schmilzt noch etwa $^1/_4$ Stunde lang, worauf man die Tiegel herausnimmt, ausgiesst und die Bleikönige ausschlackt, welche dann abgetrieben werden.

In der Münze zu Guanaxuato verfährt man folgends: 320 Gran (20,733 g) Erz werden mit 66 g Glätte, 66 g Natriumcarbonat und 3 g Kohle gemengt, das Gemenge in einen Thontiegel von 165 mm Höhe und 45 mm oberer Weite gebracht, 20 g Kochsalz darüber gegeben, und 40 so beschickte Tiegel auf den 0,1 m hoch mit glühenden Holzkohlen bedeckten Rost eines Windofens gestellt, jedoch nicht mit Kohlen umgeben. Die Proben schmelzen zunächst bei geöffnetem Deckel des Windofens ein, dann werden einige Kohlen nachgegeben, der Ofen geschlossen und $^1/_2$ Stunde lang geschmolzen, die Tiegel hierauf herausgenommen und erkalten gelassen. Zur Prüfung der Glätte auf ihren Silbergehalt werden, um danach den Halt des Erzes corrigiren zu können, 65 g für sich reducirt und das erhaltene Bleikorn abgetrieben. Die Temperatur während des Treibens wird so hoch gehalten, dass keine Federglätte entsteht, die Muffelmündung wird nicht durch glühende Kohlen verlegt, und die Temperatur darin auch nicht durch Einsetzen kalter Scherben regulirt.

Nach Richter und Hübner[1]) ist diese in Amerika gebräuchliche Tiegelprobe nicht genauer, als die Ansiedeprobe.

Für das Probiren von Krätzen gibt Salomon das folgende Verfahren an: Je 10 g Boraxglas und Weinstein werden in einen hessischen Tiegel gebracht, darauf 20 g Glätte gegeben, und der innen durch Anhauchen feucht gemachte Tiegel sammt Inhalt in geneigter Lage so lange gedreht, bis er zu $^2/_3$ der Höhe einen leichten Ueberzug von Glätte erhalten hat, um ein Hängenbleiben von Gold- und Silbertheilchen an den Wänden zu vermeiden; hierauf gibt man 3 g Kohlenpulver, 15 g Pottasche und 25 g der fein geriebenen Krätze zu, mengt mit einem Spatel alles gut durch, gibt dann als Decke 10 g Soda und eine starke Lage Kochsalz, und streut noch rings um die Wände 5 g Bleiglätte auf, bedeckt, lutirt, trägt in den Windofen ein, und schmilzt binnen einer halben Stunde rasch ein. Bei Uebernahme grösserer Posten empfiehlt

[1]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1874, S. 68.

es sich, diese Probe mehrmal vorzunehmen, und die abgetriebenen Silberkörner auch auf Gold zu probiren.

Silberproben für Schlacken. Diese sowie überhaupt sehr arme Substanzen werden entweder in grösseren Mengen auf einmal in Tiegeln mit Blei, oder Bleiglätte und Kohlenpulver (oder schwarzem Fluss), dann Flussmitteln auf Werkblei verschmolzen, oder es wird durch Ansieden eine Concentrationsprobe vorgenommen, und das resultirende Blei endlich abgetrieben; stark arsenikalische oder antimonialische Bleikönige werden vor dem Abtreiben mit denselben Flussmitteln nochmal verschlackt.

Zu Pribram werden zwei Posten der Schlacken von je 10 g mit 150 bis 160 g Glätte, 2,5 g Quarz und 0,25 g Kohlenstaub gemengt, in einer Bleitutte eingeschmolzen, und die Könige zusammen auf einer grösseren Capelle abgetrieben.

In Freiberg werden 2 Ctr. Schlacken mit 3 bis 4 Ctr. Pottasche und Mehl in eine Bleitutte gebracht, 5 bis 8 Ctr. granulirtes Blei darüber gestreut und drei Stunden im Windofen geschmolzen.

Am Oberharz werden Fluthabgänge in Mengen von 2 Ctr. mit dem drei- bis vierfachen Gewicht von Pottasche und Mehl und je nach der Strengflüssigkeit mit 1 bis 2 Ctr. Borax in eine Bleitutte gebracht, 2 bis 3 Ctr. granulirtes Blei darüber gestreut, eine Decke von Kochsalz gegeben, und bei allmälig gesteigerter Temperatur $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden im Muffelofen geschmolzen, bis das Ganze vollständig in dünnem Fluss sich befindet. Die erhaltenen Bleikönige werden zusammen eingetränkt und der erfolgende Concentrationsregulus abgetrieben.

Proben für oxydische Producte. Zu Pribram werden 80 g Glätte mit 13 bis 14 g Quarz und 1 g Kohlenstaub gemengt, das Gemenge in eine Tutte gebracht, mit Kochsalz bedeckt, eingeschmolzen, und die Körner von zwei Proben auf einer Capelle abgetrieben.

In Freiberg schmilzt man 4 Ctr. Glätte mit 3 Ctr. Pottasche und Mehl und 5 bis 6 Proc. Kohlenstaub unter einer Kochsalzdecke ein.

Abstrich, Abzug wird wie Glätte beschickt; sehr unreine Bleikönige, welche sich nicht direct vertreiben lassen, werden nochmal mit dem vier- bis achtfachen an Blei verschlackt.

Silberprobe für Legirungen. Enthalten dieselben schon eine genügende Menge Blei (z. B. Werkblei), so werden sie direct abgetrieben, wenn sie jedoch kein oder zu wenig Blei, aber Kupfer oder andere Metalle enthalten, so werden sie mit der nöthigen Menge Blei entweder sogleich abgetrieben, oder sie werden vorher mit Blei angesotten, und der erhaltene Regulus abgetrieben.

Bei dem directen Aufsetzen der Legur auf die Capelle verwendet man das Blei in Form von Blech, in welches man die abgewogene Legur einwickelt, und so auf die Capelle bringt.

Münzprobe, Feinprobe. Je silberreicher eine solche Legirung ist, um so weniger wird davon zur Probe genommen, gewöhnlich $\frac{1}{2}$, von ärmeren Substanzen 1 g. Wenn der Silbergehalt nicht vorher schon,

wenigstens annäherungsweise, bekannt ist, so wird derselbe entweder mittelst der Probirnadeln durch den Strich, oder durch probeweises Abtreiben von etwa 0,2 g mit dem 16-fachen Gewicht Blei ermittelt.

Da Münzen nur mit Kupfer legirt werden, so lässt sich nach Karmarsch[1]) durch Bestimmung des specifischen Gewichts der Kupfersilberlegur der Feingehalt derselben in Tausendtheilen mit ziemlicher Schärfe aus folgender Formel berechnen:

$$u = \frac{L - 8{,}833}{0{,}0016474},$$

worin u den Feingehalt und L das specifische Gewicht der Legirung bedeuten. Diese hydrostatische Probe soll auch für den Einkauf von Münzen oder Altsilber sehr gut anwendbar sein.

Von Wichtigkeit bei der Feinprobe ist, dass man stets die richtige Menge Blei gegenüber dem Kupfer- und Silbergehalt in der abzutreibenden Legirung vorhanden hat, und zwar muss zur möglichsten Abscheidung des Kupfers um so mehr Blei genommen werden, je grösser der Silbergehalt der Legirung ist, ebenso muss man um so mehr Blei nehmen, bei je niedrigerer Temperatur das Treiben erfolgen soll; und es ist endlich auch besser, lieber mehr Blei anzuwenden und anfangs kühler zu treiben, weil man so bei geringerem Silberverlust ein reineres Korn erhält. Bei dem Abtreiben darf man nur zwei, höchstens vier Capellen in die Muffel einsetzen, man bringt sie in die Mitte der Muffel, trägt Blei darauf ein, und wenn dieses zu treiben beginnt, wird die in ein aus Bleiblech gefertigtes, kleines Dütchen verpackte Legur rasch und vorsichtig aufgesetzt.

D'Arcet gibt für die einzelnen Silberhälte einer Kupfersilberlegur die folgenden bei dem Treiben zuzusetzenden Bleimengen an:

Silbergehalt	Multipla der Bleimengen
1,000	0,3
0,950	3,0
0,900	7,0
0,800	10,0
0,700	12,0
0,600	14,0
und abwärts	16 bis 17

Varrentrapp verwendet die folgenden Bleimengen:

Silbergehalt der Legirung	Multipla des Bleizusatzes
1,000 bis 0,950	4
0,950 „ 0,900	6
0,900 „ 0,850	8
0,800 „ 0,750	12
0,750 „ 0,650	14
0,600 „ —	16

[1]) Dingler's Journal, Bd. 224, S. 565.

Auf trockenem Wege werden aber Münzen und silberreiche Legirungen gegenwärtig wohl nirgend mehr geprüft, sondern hiezu der nasse Weg gewählt, da die Gegenwart von Kupfer auf die Probe keinen Einfluss nimmt und reichere Legirungen in letzterer Weise genauer geprüft werden können.

Der Gehalt der Münzen und des Probesilbers (zu Silberarbeiten dienende Leguren) an reinem Silber ist aber in allen Ländern gesetzlich normirt, demnach bekannt, und sind diese Hälte in dem Folgenden angegeben.

	Feingehalt in Tausendteln
Deutsche Silbermünzen.	
Münchener Convention von 1837 für Süddeutschland.	
Guldenstücke	900
Scheidemünze	335
Allgemeine deutsche Convention von 1838.	
Zweithalerstücke	900
Einthalerstücke	950
Zweimarkstücke (Hamburg)	750
1/6, 1/3, 1/2 Thaler	520
Scheidemünze	222
Hannoversche Thaler von 1839	993
Achtschillingstücke (Hamburg)	625
Vierschillingstücke „	563
Zweischillingstücke „	438
Halbe Thaler (Bremen)	$986^1/_2$
1/6 und 1/12 Thaler (Bremen)	$739^7/_{12}$
Groten	$281^1/_4$
Vereinsmünzen, Thaler und Gulden.	900
Süddeutsche Sechs- und Dreikreuzerstücke	333
Ganze und halbe Silbergroschen	220
1/2, 1, 2 und 5 Markstücke	900
Oesterreichische Silbermünzen.	
Speciesthaler	$833^4/_{10}$
Gulden und Zweigulden	900
Alte 30 Kreuzerstücke	625
„ 20 „	583
„ 10 „	$541^7/_{10}$
„ 10 „ von 1848	500
Neue Scheidemünze à 10 und 20 Kreuzer	500
Französische Münzen.	
5, 2, 1, 1/2 und 1/4 Francs	900
Kleine Silbermünzen	835
Englische Münzen	925

	Feingehalt in Tausendteln
Holländische Münzen.	
$2^1/_2$, 1 und $^1/_2$ Gulden	945
25, 10 und 5 Cents	640
Schweizer Münzen.	
2, 1 und $^1/_2$ Francs	800
Italienische Münzen.	
5, 2, 1, $^1/_2$ und $^1/_4$ Lire	900
Spanische Münzen.	
Durchgängig	900
Portugiesische Münzen.	
Durchgängig	$916^2/_3$
Schwedische Münzen.	
4, 2, 1, $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_{10}$ Species	750
1 und 2 Kronen	800[1])
25, 40, und 50 Oerestücke	600[1])
10 Oerestücke	331[1])
Russische Münzen.	
1, $^1/_2$ und $^1/_4$ Rubel	$868^1/_2$
$^5/_{10}$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ Rubel	750
Türkische Münzen.	
20, 10, 5, 2, 1 und $^1/_2$ Para	830
Griechische Münzen.	
5, 1, $^1/_2$ und $^1/_4$ Drachme	900
Norwegische Münzen.	
1, $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ Species	875
1 und 2 Kronen	800[1])
25, 40 und 50 Oerestücke	600[1])
10 Oerestücke	331[1])
Dänische Münzen.	
2, 1 und $^1/_2$ Species	875
$^1/_3$ Species	$687^1/_2$
$^1/_6$ „	500
$^1/_{12}$ „	375
1 und 2 Kronen	800[1])
25, 40 und 50 Oerestücke	600[1])
10 Oerestücke	331[1])
Finnländische Münzen (Seit 1877).	
1 und 2 Markstücke	868,056
25 und 50 Penniästücke	750

[1]) Seit des neuen skandinavischen Münzverbandes (1872 bis 1875).

	Feingehalt in Tausendteln
Nordamerikanische Münzen.	
Standard-Dollar und Trade-Dollar [1]	900
50, 25, 10 und 5 Cents	900
3 Cents	750
Ostindische Münzen.	
1, 1/2, 1/4 und 1/8 Rupien	916 2/3
Persische Münzen [2].	
1 Kranstücke, 1 Pennabatstücke (1/2 Kran) und 5 Schahistücke (1/4 Kran)	900
Probesilber.	
In Norddeutschland	750
In Süddeutschland, Oesterreich und Dänemark	812 1/2
In Schweden	828
In Frankreich und Belgien	800 und 900
In England	925

B. Kerl theilt in seiner „Metallurgischen Probirkunst, Leipzig, 1866" die folgende sehr sorgfältig zusammengestellte Tabelle mit, welche die Beschickungsverhältnisse für die häufiger vorkommenden Erze und Hüttenproducte enthält, nach welchen im Allgemeinen zu Freiberg und am Oberharz bei dem Probiren auf Silber verfahren wird.

Probirgut	Einwage (Probircentner)	Multipla des Bleizusatzes	Boraxzusatz in Procenten	Bemerkungen
Abstrich . . .	1 — 2	—	—	Schmelzen auf Blei und Ansieden des Bleikönigs mit dem Vierfachen an Blei.
Abzug	1	—	—	Absieben der eingemengten Metallkörner, Schmelzen der Siebgröbe und des Siebfeinen getrennt auf Blei, Ansieden der Bleikönige mit dem achtfachen Blei, Abtreiben und Berechnen des Durchschnittsgehaltes.
Abzugstein . .	1	8	—	
Amalgam . . .	1/2 — 1	6 — 8	—	Besetzen der Capelle in der fast ganz kalten Muffel, allmälige Steigerung der Temperatur während 1 1/2 Stunden bis zur Glühhitze, Zu-

[1] Letzterer vorzugsweise Handelsmünze für China und Japan, und die schwerere Münze. Beide seit 1878.

[2] C. Ernst, die Münzreform in Persien, Wien, 1878.

Probirgut	Einwage (Probircentner)	Multiplade des Bleizusatzes	Boraxzusatz in Procenten	Bemerkungen
				satz des sechs- bis achtfachen Bleies und Abtreiben. Bei viel Quecksilber: Destilliren in einer Retorte und Ansieden des Rückstandes.
Amalgamationsrückstände von Dürrerzen	1	6 — 9	bis 15	Extraction der Rückstände mit heisser Kochsalzlösung, bis blankes Kupferblech von derselben nicht mehr weiss beschlagen wird, Ansieden des getrockneten Rückstands und Abtreiben von zwei Königen auf einer Capelle.
Amalgamirsilber	$\frac{1}{2}$ — 1 g	13 — 6	—	
Antimonerz . .	$\frac{1}{4}$ „	16	bis 100	
Antimonsilber	$\frac{1}{4}$ „	32	„ 80	
Argentan . . .	$\frac{1}{2}$ „	20 — 24	„ 50	
Arsenikalische Erze	$\frac{1}{2}$ — 1 g	bis 16	„ 50	und mehr. Einschmelzen bei sehr hoher Temperatur und Entfernung eines etwa gebliebenen, ungeschmolzenen Randes durch Aufstreuen von Kohle oder Glätte.
Blei, silberarmes. (Probirblei, Frischblei, Pattisonblei)	4 — 8	—	—	Verschlacken von 100 und mehr Proben à. 4 bis 8 Centner, Concentration der Könige zu einem einzigen und Abtreiben desselben, oder theilweises Abtreiben jeder Probe und wiederholtes Zusammenschütten der Reste, bis sich zuletzt Alles in einer Capelle befindet.
Blei, silberreiches (Werkblei, Reichblei) . . .	1 — 6	—	—	Directes Abtreiben auf der Capelle, oder bei vorhandenen Unreinigkeiten zuvor für sich oder mit 4 bis 6 Centner Kornblei verschlackt.

Probirgut	Einwage (Probircentner)	Multipla des Bleizusatzes	Boraxzusatz in Procenten	Bemerkungen
Bleiglanz				
a) reiner	1	5 — 6	0 — 15	
b) kiesiger . .	1	8 — 12	20 — 30	
c) blendiger . . .	1	8 — 12	20 — 30	
Bleispeise . . .	½	10 — 20	15 — 25	Je nach dem Nickel- und Kobaltgehalt mit dem 20-fachen Blei bei hoher Temperatur angesotten, je zwei Könige nochmal verschlackt und abgetrieben; bei Nickelgehalt über 4 Proc. wieholtes Verschlacken mit jedesmaligem Bleizusatz.
Bleistein				
a) bleireicher . .	1	8 — 10	5 — 10	anfangs wenig, dann 12 bis 20 Proc. Borax nachzusetzen; je eisenreicher, um so stärkere Hitze bei dem Einschmelzen.
b) eisenreicher . .	1	9 — 12	15 — 30	
c) kupferreicher .	½	12 — 16	15 — 30	
d) kupfer-, nickel- und kobalthaltiger, letztere unter 5 Procent	½	12 — 20	15 — 30	
Blicksilber . .	½ — 1 g	4 — 5	—	Directes Abtreiben.
Brandsilber . .	½ — 1 „	3 — 4	—	
Bronze	¼ — ½ g	20 — 24	20 — 25	Mehrmaliges Ansieden mit viel Blei bei späterem Nachsetzen von viel Borax, oder besser Kali, weil das mechanisch vom Bleioxyd aufgenommene Zinnoxyd eine strengflüssige Schlacke erzeugt. Bleibt viel Zinn im Blei, so erfriert die Probe leicht wegen ausblühenden Zinnoxydes.
Darrkupfer . .	½	16 — 20	10 — 15	
Dürrerze				
a) saure	1	8		
b) basische . . .	1	8	bis 100	mit Nachsetzen von Borax.
c) basische und saure	1	8	15 — 20	
d) kiesige	1	9 — 10	15 — 20	
e) sehr kiesige .	½	10 — 15	10 — 20	
f) blendige . . .	½	10 — 15	10 — 20	
g) kupfrige . . .	½	12 — 15	10 — 20	
Eisen (Roheisen, Stabeisen, Stahl) .	1	8 — 12	bis 50	Das Eisen wird entweder mit Salpetersäure in einer Porcellanschale zur Trockne gedampft, stark

Probirgut	Einwage (Probircentner)	Multipla des Bleizusatzes	Boraxzusatz in Procenten	Bemerkungen
				erhitzt und das erfolgende Oxyd mit dem acht- bis zwölffachen Blei und bis 50 Pfd. Borax angesotten, oder 1 Ctr. Eisen mit ½ Ctr. Schwefel (oder 1 Ctr. silberfreiem Schwefelkies) in einer bedeckten Bleitutte unter der Muffel geglüht und die entstehende Schwefelung wie Rohstein behandelt, oder 50 Pfund gehörig zerkleint mit dem acht- bis zehnfachen Blei eingeschmolzen, dann in einem Skarnitzel mehrmals Schwefel zugesetzt, bis das Eisen in Schwefeleisen umgewandelt ist, welches sich leichter verschlackt. Man kann auch bei sehr heissem Ofen und nicht zu viel Eisen dieses direct unter Zusatz von Borax ohne Schwefel verschlacken, nur dauert dies länger.
Eisensau Extractionssilber	½ — 1 g	5 — 6	—	wie Eisen Directes Abtreiben auf der Capelle.
Fahlerze	½	12 — 16	10 — 15	und mehr.
Fluthafter . . .	½ — 1	8 — 10	10 — 50	und mehr. Je nachdem die erdigen Beimengungen sauer oder basisch sind, wird der After wie saures oder basisches Dürrerz beschickt, die Probe vielfach (bis 30-fach) angestellt und concentrirt. Oder man schmilzt eine grössere Menge Fluthafter (25 bis 30 g) im Tiegel, und treibt den erhaltenen Bleiregulus ab. Schneller ausführbar sind Tiegelschmelzproben. Vor dem Schmelzen kann ein Schlämmen erfolgen.

Probirgut	Einwage (Probircentner)	Multipla des Bleizusatzes	Boraxzusatz in Procenten	Bemerkungen
Garkupfer . . .	1/2	18 — 20	10	
Gekrätz (gold- und silberhaltiges . .	1	8 — 10	bis 15	Pochen einer grösseren Menge von Gekrätz, Absieben der gröberen Körner, Trocknen des Siebfeinen (1/2 Kilo) zur Bestimmung der Nässe, wiederholtes Feinreiben und Absieben des Getrockneten, Ausziehen des Eisens mittelst eines Magnets aus der Gröbe. Ansieden derselben mit dem acht- bis zehnfachen Blei, Ansieden von 4 bis 10 Proben des Siebfeinen mit dem acht- bis zehnfachen Blei und 15 Procent Borax, da die erdigen Beimengungen meist sauer sind, und Berechnung des Silbergehaltes aus den Siebproben und Siebfeinen. Zur Vermeidung eines Spritzens beim Ansieden wird ein kohlenhaltiges Gekrätz vorher geglüht. Aermere Krätzen mit unter 1/2 Proc. Silber und Gold werden zweckmässig einem Tiegelschmelzen (bis 50 g) unterworfen und die Könige abgetrieben.
Glätte	8 — 16	—	—	Verschmelzen der Glätte im Tiegel auf Blei und Abtreiben desselben, oder bei grösserer Unreinheit des Königs nochmaliges Verschlacken mit Blei.
Herd, bleiischer .	1	6 — 8	bis 25	und mehr; oder wie Glätte.
Kanonenmetall	—	—	—	wie Bronze.
Kiehnstöcke .	1/2	16 — 20	5 — 10	
Kobalt und Nickel haltende Erze . .	1/2 — 1	10 — 20	bis 200	Einschmelzen bei sehr hoher Temperatur mit wenig oder gar keinem Borax und dem 10- bis 20-fachen Blei, je nach dem Kobaltgehalt, Ver-

Probirgut	Einwage (Probircentner)	Multipla des Bleizusatzes	Boraxzusatz in Procenten	Bemerkungen
				schlacken, Zurückschieben der Kruste, wenn das Metallbad nicht mehr dampft, und Zusatz von 100 bis 200 Proc. Borax zur Auflösung der Kruste; bei mehr als 5 Proc. Nickel und Kobalt wiederholtes Verschlacken des Bleikönigs mit frischem Blei.
Kupferextractionsrückstände	½	16	5 — 10	
Kupferhaltige Erze	½	10 — 20	10 — 16	Beim Abtreiben gegen das Ende höhere Temperatur. Die Capellen erscheinen nach dem Erkalten mehr oder weniger schwarzgrün. Mit steigendem Kupfergehalt muss der Bleizusatz erhöht werden.
Kupferschiefer	½ — 1	12 — 15	—	
Kupferstein				
mit bis 30 Prc. Cu	1	10	10 — 15	Aussieben mechanisch eingemengten Kupfers, Probiren des Siebfeinen auf Silber, des Siebgroben nach der schwedischen Methode auf Kupfer und des Rückstandes davon auf Silber.
„ 30 „ 40 „ „	1	12	10 — 15	
„ 40 „ 60 „ „	½	12 — 16	10 — 15	
„ 60 „ 70 „ „	½	16	10 — 15	Ansieden von zwei Proben und gemeinschaftliches Verschlacken beider Bleikönige.
Messing . . .	½	20 — 24	bis 50	Einschmelzen bei sehr hoher Temperatur zur möglichsten Verdampfung des Zinks, Verschlacken und Nachsetzen von Borax.
Münzen	½ — 1 g	2 — 16	—	Directes Abtreiben mit der nach dem Kupfergehalt sich richtenden Bleimenge.
Nickelspeise .	—	—	—	wie Bleispeise.
Ofenbrüche . .	½ — 1	10 — 15	10 — 20	
Rohstein . . .	1	10 — 12	bis 100	Einschmelzen bei möglichst hoher Temperatur, damit keine Röstung eintritt, mit 10 bis 15 Proc.

Probirgut	Einwage (Probircentner)	Multipla des Bleizusatzes	Boraxzusatz in Procenten	Bemerkungen
Rohstein, zinkischer	½ — 1	12 — 15	bis 100	Borax und zehn- bis zwölffachem Blei, demnächst Nachsetzen bis 100 Borax, weil die Schlacke immer dickflüssiger wird.
Rückstände von der Schwarzkupferamalgamation und Silberextraction .	½	16 — 20	5 — 15	
Schlacken . .	½ — 1	8 — 10	15 — 20	Bei armen Schlacken Concentrationsproben. Schneller ausführbar sind Tiegelschmelzproben.
Schwarzkupfer	—	—	—	wie Garkupfer.
Schwefelkies .	—	—	—	wie kiesige Dürrerze.
Silber, gediegen mit anderen spröden und geschmeidigen Erzen . . .	½ — 5 g	10 — 15	20 — 25	Trocknen der Proben, Wägen, wiederholtes Zerreiben und Durchsieben durch ein feines Sieb, bis die zurückbleibende Gröbe auf einmal angesotten werden kann. Anstellung von 5 bis 10 Ansiedeproben mit dem Siebfeinen und Berechnung des durchschnittlichen Silbergehaltes aus dem Gehalt des Groben und Feinen.
Tellursilber .	¼ — ½	20	—	
Tomback . . .	—	—	—	wie Messing.
Wismuth . . .	—	—	—	wie Blei: Silberhaltiges Wismuth (z. B. das chilenische Wismuthsilber) gibt bei dem Abtreiben nie ein blankes Silberkorn; erst nach dem nochmaligen Abtreiben mit etwas Blei wird dasselbe blank.
Zinkische Erze	½ — 1	10 — 16	15 — 25	und mehr. Sehr hohe Temperatur zur Verdampfung von Zink beim Einschmelzen, Verschlacken, Auflegen eines Stückchens Kohle,

Probirgut	Einwage (Probircentner)	Multipla des Bleizusatzes	Boraxzusatz in Procenten	Bemerkungen
				wenn die Schlacke nicht gehörig flüssig ist, zur Reduction und Verdampfung von Zink, dann erst eigentliche Bleioxydbildung nach dem Blankwerden des Metallbades, nöthigenfalls Nachsetzen von Borax.
Zink, silberhaltiges	1/4	16	15 — 20	und mehr.
Zinnhaltige Erze	1/4 — 1/2	20 — 30	15 — 25	mit Nachsetzen von Borax oder Kali und mehrmaligem Verschlacken mit Blei, Zusatz von Glätte beim Abtreiben, wenn bei zu langsamem Einschmelzen sich viel Zinnoxyd gebildet haben sollte.
Zinnlegirungen	—	—	—	wie Bronze.

Silberproben auf nassem Wege.

Fällungsanalysen. Da bei der Silberprobe auf trockenem Wege die Resultate der Probe mit zunehmender Reichhaltigkeit der Probepost ungenauer werden, so wird zur Untersuchung solcher Substanzen, besonders kupferhaltiger Legirungen (Münzen), der nasse Weg vorgezogen.

1) Silberbestimmung durch Fällen mit Kochsalzlösung nach Gay-Lussac[1]). Diese Probe kommt gegenwärtig bei allen Feinhaltsbestimmungen in Anwendung und beruht auf der Präcipitation des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch Kochsalz als Chlorsilber. Zu diesem Zwecke muss man sich erst die folgenden Titreflüssigkeiten bereiten.

Die Normalkochsalzlösung. Man löst 5,4202 g reinstes krystallisirtes Steinsalz (sogenanntes Adlersalz) in etwa 1/2 bis 3/4 l Wasser in einem Einliterkolben auf und verdünnt nach geschehener Lösung genau

[1]) Dessen: „Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, deutsch von Liebig, Braunschweig, 1833", und J. Mulder: „Die Silberprobirmethode etc., deutsch von Grimm, Leipzig, 1859".

bis an die Marke, schliesst den Kolben mit einem eingeschliffenen Stöpsel und mischt gut durch. Man übergiesst die Lösung dann in eine wohlverschliessbare Flasche und bewahrt sie darin zum Gebrauche auf; 100 cbcm derselben fällen genau 1 g chemisch reines Silber aus seiner Lösung.

Zur Bereitung der Zehntelkochsalzlösung pipettirt man 100 cbcm der Normallösung in einen Einliterkolben, verdünnt darin auf 1 l mit Wasser, mischt gut durch und bewahrt auch diese Lösung in einer signirten, wohlverschlossenen Flasche auf; 1 cbcm derselben fällt genau 1 mg Silber.

Die Zehntelsilberlösung wird dargestellt, indem man 1 g chemisch reinen Silbers mit 5 cbcm Salpetersäure im Wasserbade in Lösung bringt und so lange erwärmt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, sodann mit Wasser verdünnt, in einen Einliterkolben übergiesst und darin mit destillirtem Wasser bis genau zur Marke auffüllt, den Kolben schliesst, gut durchmischt, und in einer wohlverschliessbaren etiquettirten Flasche aufbewahrt. Diese Lösung dient zum Zurücktitriren, wenn zu viel Kochsalz zugesetzt wurde, und entspricht 1 cbcm davon 1 cbcm Zehntelkochsalzlösung.

Sämmtliche Aufmessungen haben bei 15° C. stattzufinden.

Der Silbergehalt der zu untersuchenden Legirung soll nahezu bekannt sein, da in der Einwage wenigstens 1 g reines Silber enthalten sein muss; man ermittelt denselben deshalb, wenn er nicht bekannt ist, durch eine vorläufige Cupellationsprobe, oder indem man 1 g der Legirung in Salpetersäure löst, und zu der verdünnten Lösung aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten Bürette so lange Normalkochsalzlösung zusetzt, als noch nach jedesmaligem Umschütteln und Absetzenlassen bei neuem Zusatze eine deutliche Trübung entsteht. Die verbrauchten Cubikcentimeter entsprechen dem beiläufigen Silbergehalt.

Ausführung der Probe. Da man den Silbergehalt der Legirung annähernd kennt, so wägt man so viel davon auf einer Kornwage genau ein, dass in der Einwage 2 bis 3 mg Silber über 1 g, d. i. 1002 bis 1003 mg enthalten sind; hätte man z. B. durch die Vorprobe einen Silbergehalt von 94,4 Proc. ermittelt, so ergibt sich die Grösse der Einwage aus folgender Proportion:

$$99{,}4 : 1000 = 1002 : x,$$

woraus:

$$x = 1008 \text{ mg} = 1{,}008 \text{ g}.$$

Sodann wägt man 1 g chemisch reines Silber ab, und bringt die beiden gewogenen Proben in zwei durch eingeätzte Ziffern unterschiedene Flaschen von etwa 200 cbcm Inhalt, gibt in jede 5 cbcm Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. hinzu, und stellt die Flaschen in das Wasserbad; wenn keine Dämpfe von salpetriger Säure sich mehr entwickeln, welche man zum Schlusse mit einem Blasbalg ausbläst, an dessen Blaserohr ein

umgebogenes Glasrohr angesetzt ist, nimmt man die Flaschen aus dem Wasserbade heraus, trocknet sie ab und lässt sie abkühlen. Sodann werden die Flaschen unter die indessen gefüllte 100 cbcm fassende Pipette gestellt, und in jedes Fläschchen 100 cbcm Normalkochsalzlösung einlaufen gelassen, worauf sich sogleich die Flüssigkeit darin milchig trübt; man setzt nun die mit destillirtem Wasser feucht gemachten, genau schliessenden Stöpsel auf und schüttelt die Flaschen kräftig, indem man mit dem Zeigefinger die Stöpsel zuhält, so lange, bis nach dem Aufhören des Schüttelns der käsige Niederschlag sich rasch absetzt, und die überstehende Flüssigkeit völlig klar ist.

Aus später angegebenen Gründen wird aber die Normallösung absichtlich stets etwas schwächer gehalten, so dass sie weniger als genau 1 g Silber ausfällt, und es wird demnach in den beiden Proben nicht alles Silber präcipitirt; man spült nun durch ein geschicktes Schwenken der Fläschchen das an den Wänden haften bleibende Chlorsilber ab, öffnet dieselben, legt die Stöpsel in vorbereitete, reine Porcellantiegel, und bringt nun aus einer 1 cbcm fassenden Pipette in jedes der beiden Fläschchen 1 cbcm der Zehntelkochsalzlösung derart, dass man die Salzlösung an den Innenwänden der Gläser herablaufen lässt, hält dieselben gegen eine dunkle Fläche und beobachtet die auf der Berührungsfläche der Probelösung und der Lösung des chemisch reinen Silbers mit der Zehntelsalzlösung sich bildenden milchigen Wolken. Man schüttelt nun in gleicher Weise wie früher, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar ist, und setzt unter Wiederholung dieser Operationen in jedes Fläschchen so lange zu je 1 cbcm Zehntelkochsalzlösung zu, bis der zuletzt zugesetzte Cubikcentimeter keine Trübung mehr hervorruft. Die zugesetzten einzelnen Cubikcentimeter Zehntelsalzlösung werden für jede Probe notirt, der letzte Zusatz aber, welcher keine Reaction mehr hervorrief, wieder gestrichen.

Berechnung der Resultate dieser Probe. Gesetzt, man hätte für die von dem chemisch reinen Silber stammende Lösung, also für die Controleprobe zusammen 1002 cbcm Zehntelkochsalzlösung, d. i. zuerst 100 cbcm Normallösung, dann zweimal je 1 cbcm Zehntellösung zur völligen Ausfällung des gelösten 1 g Silbers verbraucht; zu der anderen von der Probesubstanz stammenden Lösung, der Probelösung, hätten wir ebenso 100 cbcm Normal- und 4 cbcm Zehntelsalzlösung gebraucht, d. i. zusammen 1004 cbcm Zehntellösung, so ergibt sich der Silbergehalt unserer Probe aus folgender Rechnung:

1002 cbcm fällen: 1000 mg Silber, folglich fällen 1004 cbcm : x

$$x = 1001{,}9 \text{ mg Silber.}$$

Hätten wir nun zur Probe 1008 mg der zu untersuchenden Legirung eingewogen, so sind darin jene 1001,9 mg Silber enthalten, und aus:

$$1008 : 1001{,}9 = 1000 : y$$

ergibt sich:

$$y = 993{,}9 \text{ mg Silber,}$$

d. h. das Silber ist 994 Tausendstel oder 99,4 Proc. fein.

Fehlerquellen dieser Probe. Auch dieser Probe hängen gewisse, allein kleinere Mängel an, welche jedoch, wie sogleich gezeigt werden wird, wieder paralysirt werden. Zunächst nimmt die Temperatur, bei welcher die Proben vorgenommen werden, Einfluss auf die Resultate, indem bei Temperaturen unter 15° C. die Resultate zu niedrig, über 15° C. dagegen zu hoch ausfallen; um diesen Fehler zu eliminiren, wird eben gleichzeitig und unter ganz gleichen Verhältnissen mit der eigentlichen Probe die Controleprobe mit chemisch reinem Silber vorgenommen, wodurch bei beiden Proben eventuell derselbe Fehler gemacht wird, also auf das Resultat ohne Einfluss bleibt. Da sich das Chlorsilber an dem Lichte schwärzt und zersetzt, welcher Umstand jedoch nicht ins Gewicht fällt, wenn man rasch arbeitet, so ist die geringe Bildung von Salzsäure in Folge Chlorentwickelung aus dem Chlorsilber ebenfalls ohne Bedeutung, und um diese Zersetzung möglichst zu verhindern, setzt man die Flaschen mit den Proben in Hülsen von Blech, in welchen sie auch geschüttelt werden, so dass das Chlorsilber vor der Einwirkung des Lichtes geschützt ist. Der grösste Fehler aber entsteht dadurch, dass das Chlorsilber in der sich bildenden Natriumnitratlösung etwas löslich ist, welche Löslichkeit mit Zunahme der Temperatur steigt, daher man möglichst bei einer 15° C. nicht übersteigenden Temperatur arbeiten soll. Da man demnach zur Ausfällung des Silbers etwas mehr Kochsalz braucht, als sich stöchiometrisch berechnet, so fallen die Resultate immer etwas höher aus. Mulder hat gefunden, dass bei Ausfällung von 1000 mg Silber durch die eben äquivalente Menge Kochsalz noch $^1/_2$ mg Silber in Lösung bleibt, und diese Lösung dann sowohl mit Zehntelkochsalzlösung wie mit Zehntelsilberlösung reagirt (Mulder's neutraler Punkt). Dieser Fehler wird aber eben auch dadurch, dass man die Controleprobe gleichzeitig unter überhaupt ganz gleichen Umständen anstellt, unschädlich gemacht.

Da die Kochsalzlösung mit der Zeit ihren Wirkungswerth ändert, durch Verdampfen von Wasser stärker wird, und die Reactionen bei Zusatz von Kochsalzlösung rascher und deutlicher eintreten, als mit Zehntelsilberlösung, wenn man solche zum Zurücktitriren überschüssiger Kochsalzlösung verwendet, so hält man die Normalkochsalzlösung absichtlich um 1 bis 2 mg schwächer, um mit Kochsalzlösung die Probe zu beenden, dann auch deshalb, weil bei Zusatz von Silberlösung die Flüssigkeit bei dem Schütteln sich schwieriger klärt, und somit ein Fertigtitriren mit Silberlösung nicht zu empfehlen ist; es ist in allen Fällen vorzuziehen, bei überschrittener Silberfällung eine neue Probe anzustellen.

Enthält die zu prüfende Legirung Antimon oder Wismuth, so muss man zu der salpetersauren Lösung Weinsteinsäure zusetzen, um diese

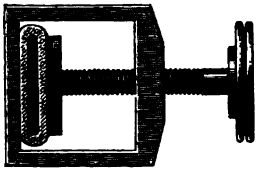
Metalloxyde in Lösung zu erhalten, Blei und Quecksilber sind insofern schädlich, als ersteres eine vollständige Klärung der geschüttelten Lösung, letzteres eine völlige Ausfällung des Silbers verhindert, und zur Unlöslichmachung des Chlorsilbers Natriumacetat und Essigsäure zugesetzt werden müssen. Ein geringer Goldgehalt schadet nicht, weil das Gold ungelöst zurückbleibt, bei grösserem, mehr als 0,166 Proc. des Silbers betragenden Goldgehalte muss in dem zu untersuchenden Gut das Gold vom Silber getrennt werden, was umständlich ist. Für derart unreine Silber mit einem Antimon-, Blei-, Gold-, Zinn- und Zinkgehalt hat Mascazzini[1]) eine Modification dieser Probe angegeben. Dieselbe besteht darin, dass man mit möglichst wenig Salpetersäure digerirt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, dann mit Schwefelsäure so lange kocht, bis das Gold sich mit rein gelber Farbe und in compacter Form am Boden absetzt, hierauf abkühlen lässt, vorsichtig destillirtes Wasser zufügt und endlich, wie angegeben, mit Kochsalzlösung fällt.

Die Gay-Lussac'sche Silberprobe lässt sich wie jede andere mit den gewöhnlichen Gefässen ausführen, man hat jedoch in den Münzämtern und Laboratorien der Silberhütten, wo viele Proben und gewöhnlich mehrere zugleich angestellt werden müssen, Apparate in Anwendung, deren neuere in dem folgenden beschrieben werden.

Silbertitrirapparate. Der ursprünglich von Gay-Lussac angewendete Apparat leidet an einigen Uebelständen, wovon die Nothwendigkeit, die Hähne mit Fett zu schmieren, um sie dicht zu erhalten, sowie das öftere Schadhaftwerden der Auskittung der metallenen Abflussröhren die wesentlichsten sind, da durch diese Umstände leicht eine Verunreinigung der Kochsalzlauge herbeigeführt werden kann.

v. Lill[2]) hat deshalb diesen Apparat derart abgeändert, wie in der Figur 119, a. f. S., dargestellt ist. Der gläserne Behälter *a* für die Normalkochsalzlösung ist oben durch einen Pfropf aus vulcanisirtem Kautschuk geschlossen, durch welchen ein bis nahe auf den Boden des Gefässes reichendes Rohr gesteckt und durch eine locker aufgesetzte Kautschukkappe geschlossen wird; in dem Tubulus *b* desselben Gefässes befindet sich ein zweiter Kautschukpfropf, in welchen das gläserne Abflussrohr *c* eingesetzt ist. Bei *d* ist eine Kautschukröhre mit einer Klemmschraube *e* (Fig. 118) eingeschaltet, wodurch der Zufluss der Salzlösung zu dem unteren Theil des Apparates abgesperrt werden kann. Ein zweites Kauschukrohr *f* mit dem Quetschhahn *g* verbindet den unteren Theil des Abflussrohres *h* mit einem kurzen

Fig. 118.

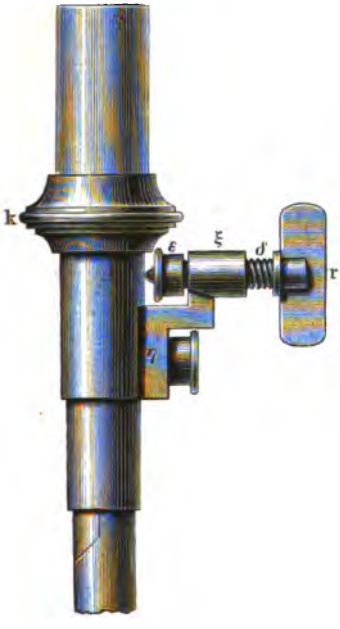


[1]) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1857, Nr. 5.
[2]) Rittinger's „Erfahrungen etc.", 1860, S. 37.

Fig. 119.

Stück einer Glasröhre *i*, welche mittelst eines Korkes in die aus Silber gefertigte mit *k* bezeichnete Fassung der Pipette genau einpasst.

Fig. 120.



Zum Auslassen der Luft während des Füllens der Pipette, sowie zum genauen Einstellen der Flüssigkeit bis an die Marke ist der Untertheil dieser Fassung mit einer feinen Durchbohrung versehen, die durch eine eigene Vorrichtung verschliessbar ist. Sowohl der Quetschhahn *g*, als auch die beiden Klemmen *l* sind in horizontaler Richtung verschiebbar, und werden von der verticalen Rundstange *m* getragen, an welcher sie mit Schrauben festzustellen sind. *n* ist der Schlitten, auf welchem die die Silberlösung enthaltende Flasche in einer Blechhülse *o* und das in einer trichterförmigen Oeffnung befindliche Schwämmchen *p* (das Wischzeug) unter die Pipette *q* geschoben werden.

Die Vorrichtung zum Auslassen der Luft bei dem Füllen oder Einlassen und bei dem Entleeren und Einstellen der Pipette (Fig. 120) besteht in einer, mit einer Schraubenmutter versehenen, vorn in der Mitte durchbohrten Kapsel ε, welche an das Ende der Schraubenspindel δ angeschraubt ist, wodurch eine an die innere kreisrunde Fläche der Kapsel angelegte kleine Lederscheibe eine etwas convexe, aus der durchbohrten Oeffnung der Kapsel hervortretende Gestalt erhält. Die Spindel mit doppeltem Gewinde δ bewegt sich in der Schraubenmutter ξ, welche in das an die Fassung der Pipette befestigte Kniestück η ausläuft.

Die Pipette wird folgends gefüllt: Man hält die Spitze der Pipette *q* mit dem Zeigefinger der linken Hand zu, und öffnet die Klemmschraube *e*, sowie auch die Vorrichtung zum Auslassen der Luft bei *r*, und sobald die Pipette sich bis etwas über die Marke gefüllt hat, schliesst man die Klemme *e*, zieht die Schraube *r* zu, und nimmt dann den Finger von der Pipettenspitze fort. Hierauf lüpft man vorsichtig die Schraube *r*, indem man das Schwämmchen *p* unter die Pipette geschoben hat, und wenn sich die Kochsalzlösung bis genau zur Marke eingestellt hat, wobei die ablaufende Lösung von dem Schwämmchen aufgesogen wurde, dreht man rasch die Schraube *r* wieder zu, wodurch aller Luftzutritt abgeschlossen und die Pipette gefüllt erhalten wird. Hierauf schiebt man das Blechgefäss *o*, worin sich das die Silberlösung enthaltende Fläschchen

befindet, unter die Pipette, öffnet mit der Schraube *r* die Luftzutrittsöffnung ganz, und lässt die 100 cbcm in einem Strahl in das Fläschchen auslaufen. Nach dem Abfliessen wartet man ein Nachtropfen nicht ab, sondern schiebt das Fläschchen in dem Blechgefäss bei Seite, schliesst das Fläschchen und schüttelt.

Für gleichzeitige Vornahme mehrerer Proben hat man Schüttelapparate, das sind Kästen von Blech, welche in 10 bis 12 Fächer getheilt sind, und auf welche ein Deckel derart genau passt, dass durch denselben die eingesetzten Flaschen an den Boden des Kastens angedrückt werden und sich nicht herumwerfen können. Der Schüttelapparat von Gay-Lussac wird mittelst eines Hakens an eine in der Mauer des Laboratoriums befestigte eiserne Feder gehängt und hat seitlich zwei Handhaben, mittelst deren derselbe auf- und abgeschüttelt wird. Der Schüttelapparat von Mulder besteht aus einem Brett, an dem in der Mitte auf der Unterseite ein halbrundes Klötzchen befestigt ist, mit welchem es in ein an einem Holzklotz fest gemachtes Lager gelegt und darüber durch Stossen nach abwärts geschaukelt werden kann; an einem Ende des Brettes befindet sich eine Handhabe, auf das andere Ende wird der die Fläschchen enthaltende Kasten aufgeschraubt. Dieser Schüttelapparat wirkt besser, als der Gay-Lussac'sche.

Sire[1]) hat für die Gay-Lussac'sche Silberprobe einen Apparat mit constantem Niveau angegeben, welcher in Fig. 121 abgebildet ist, und den Zweck hat, dass sich eine Stas'sche Pipette ohne Ueberwachung des Arbeitenden füllt; dieser Apparat steht gegenwärtig häufig in Anwendung und ist folgends eingerichtet. In dem Stopfen des Vorrathsbehälters *R* für die Normalkochsalzlösung ist die Luftzuführungsröhre *T* eingesetzt, die sich in gleichem Niveau mit der Spitze der Pipette befindet. Der Behälter steht auf einer mittelst einer Zahnstange zwischen zwei verticalen Ständern *b* beweglichen Platte, und lässt sich in diesen mit Bolzen feststellen. *s* ist ein Glasrohr mit Thermometer und Hahn *r*, welcher in den Kautschukschlauch eingeschaltet ist, der die Vorrathsflasche mit der Stas'schen Pipette *p* verbindet. Oeffnet man den Hahn *r*, so steigt die Flüssigkeit bei dem angegebenen Stand der Röhre *T* nur bis an das Ende der Pipette, ohne zu überfliessen, und um die Pipette nicht allzu rasch zu füllen, wobei oben ein Spritzen eintritt, gibt man dem Rohr *T* nur eine lichte Weite von 1 bis $1^1/_2$ mm. Das Arbeiten mit diesem Apparat geht rasch und sicher; nach Füllung der Pipette schliesst man mit dem Zeigefinger der linken Hand die Pipette oben und zerdrückt den dort befindlichen Meniscus, schiebt dann das Kautschukrohr vorsichtig fort, führt den Schlitten *E* mit dem Fläschchen *F* unter die Pipette, und hebt den Finger ab, worauf sich die Pipette entleert.

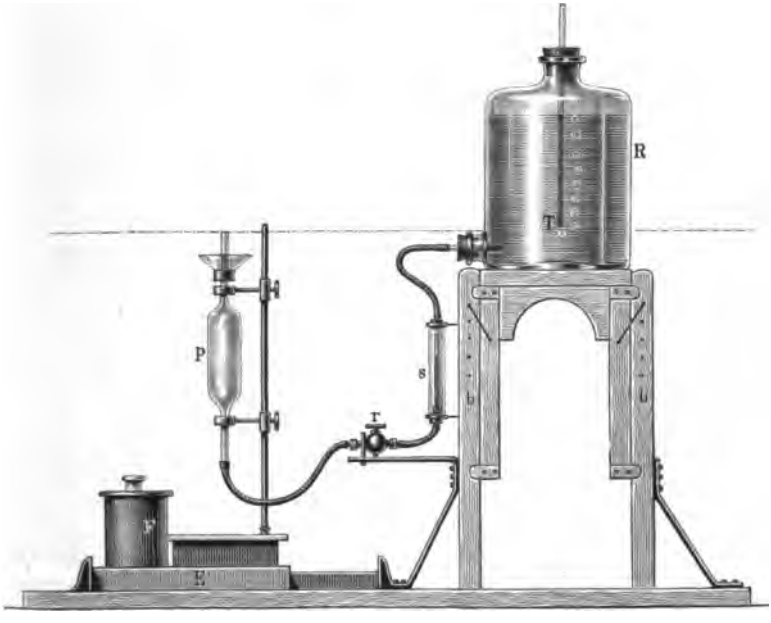
---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 13, S. 307.

Auch bei dem vorher beschriebenen Titrirapparate wurde die Stas'sche Pipette schon 1868 von v. Lill eingeführt.

Die folgende Tabelle nach Gay-Lussac gibt zur Ersparung der Rechnung die Silberhälte der untersuchten Legirung an, sowohl für das

Fig. 121.



Fertigtitriren mit Kochsalzlösung, als auch für die Beendigung der Probe mit Zehntelsilberlösung. Die Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Zehntelkochsalzlösung sind mit +, jene der Zehntelsilberlösung mit — bezeichnet.

Tabelle

über die Silberhälte der Legirungen, wenn entweder mehr oder weniger als 100 cbcm Normalkochsalzlösung zur Fällung von 1 g Silber erforderlich sind.

Bezeichnung der Legirung	Einwage der Probe in mg	Silberfeinhalt, wenn Kochsalz zugegeben wird, in Milligrammes										
		0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10
Brand-, Scheid- und Hüttensilber	1003	997,0	998,0	999,0	1000,0	—	—	—	—	—	—	—
	1005	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0	—	—	—	—	—
	1007	993,0	994,0	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0	—	—	—
	1009	991,0	992,0	993,0	994,0	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0	—
	1011	989,1	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,1	996,0	997,0	998,0	999,0
Silbermünzen [1]	1111	900,1	901,0	901,9	902,8	903,7	904,6	905,5	906,4	907,3	908,2	909,1
Silberwaaren [2]	1231	812,3	813,2	814,0	814,8	815,6	816,4	817,2	818,0	818,8	819,7	820,5
Scheidemünzen [1]	2000	500,0	500,5	501,0	501,5	502,0	502,5	503,0	503,5	504,0	504,5	505,0

Bezeichnung der Legirung	Einwage der Probe in mg	Silberfeinhalt, wenn Silbernitrat zugegeben wird, in Milligrammes									
		0	—1	—2	—3	—4	—5	—6	—7	—8	—9	—10
Brand-Scheid- und Hüttensilber	1003	997,0	996,0	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0	989,0	988,0	987,0
	1005	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0	989,0	988,0	987,0	986,0	985,0
	1007	993,0	992,0	991,1	990,1	989,1	988,1	987,1	986,1	985,1	984,1	983,1
	1009	991,0	990,0	989,0	988,0	987,0	986,0	985,0	984,0	983,0	982,0	981,0
	1011	989,1	988,1	987,1	986,2	985,2	984,2	983,2	982,2	981,2	980,2	979,2
Silbermünzen [1]	1111	900,1	899,2	898,3	897,4	896,5	895,6	894,7	893,8	892,9	892,0	891,1
Silberwaaren [2]	1231	812,3	811,5	810,7	809,9	809,1	808,3	807,5	806,7	805,9	805,0	804,2
Scheidemünzen [1]	2000	500,0	499,5	499,6	498,5	498,0	497,5	497,0	496,5	496,0	495,5	495,0

[1] Oesterreichische.
[2] Oesterreichisches Probesilber.

2) Silberprobe mit Rhodansalzlösung. Diese von Vollhard[1]) angegebene Methode gründet sich auf die Zersetzung des blutrothen Eisenrhodanids durch Silbersalze, indem sich weisses Silberrhodanid bildet, das, wie das Chlorsilber, als käsig flockiger Niederschlag sich absetzt, und ebenfalls in verdünnten Säuren unlöslich ist. Wenn man daher eine saure Silberlösung mit einer Lösung von Rhodankalium oder Rhodanammonium titrirt, und der Silberlösung vorher Eisenoxydsulfat als Indicator zugesetzt hat, so entsteht zwar bei Zusatz eines jeden Tropfens des Rhodansalzes eine blutrothe Färbung, welche aber bei dem Umschwenken wieder verschwindet, und die Probeflüssigkeit wird von ausgeschiedenem Rhodansilber milchweiss getrübt, was in so lange erfolgt, als nicht alles Silber in Rhodansilber überführt ist, worauf bei mehr Zugabe von Rhodanalkali die Probelösung bleibend roth gefärbt wird. Es empfiehlt sich, Eisensulfat als Indicator anzuwenden, da dieses Salz selbst nicht stark gefärbt ist, und demnach durch seine Farbe die Reactionserscheinungen nicht beeinträchtigt; Eisenchlorid kann übrigens auch deshalb nicht zur Anwendung kommen, weil hiedurch Silber als Chlorsilber ausgefällt würde.

Von Metallen ist bloss Quecksilber und Palladium dieser Bestimmung hinderlich, ersteres kann jedoch durch Ausglühen des Silbers leicht entfernt werden. Unumgänglich nothwendig ist aber, eine von salpetriger Säure freie Salpetersäure zur Lösung anzuwenden, die Probelösung muss also vor Zusatz der Rhodansalzlösung davon befreit sein. Weiters muss man die Lösung vor dem Titriren erkalten lassen, da auch Salpetersäure, aber bloss in der Wärme, die Rhodanwasserstoffsäure ebenso zersetzt, wie die salpetrige Säure in der Kälte. Da die Salpetersäure am Lichte eine theilweise Zersetzung unter Bildung von salpetriger Säure erleidet (auch in verdünntem Zustande), so ist es gut, einen Vorrath der zur Lösung der Silberproben dienenden Salpetersäure auszukochen und in einem Schranke vor Licht geschützt aufzubewahren.

Gegenwart von Kobalt und Nickel rufen eigenthümliche Farbenveränderungen hervor, welche jedoch sehr leicht erkennbar und von der Silberreaction deutlich unterscheidbar sind.

Bereitung der Rhodansalzlösung und Titrestellung derselben. Man löst etwa 8 g Rhodanammonium in 1 l Wasser auf; ihren Titre bestimmt man auf eine Silberlösung von bekanntem Gehalt, wozu man 10 g reines Silber in Salpetersäure löst, und diese Lösung auf 1 l verdünnt; jeder Cubikcentimeter derselben entspricht 0,01 g Silber. Man pipettirt davon 10 cbcm in einen Kolben, verdünnt mit 150 bis 200 cbcm Wasser und setzt etwa 5 cbcm Ferrisulfatlösung hinzu; aus einer in $^1/_{10}$ cbcm getheilten Bürette wird nun das Rhodanammonium unter Umschwenken so lange zugesetzt, bis die über dem Niederschlag stehende

[1]) Die Silbertitrirmethode mit Schwefelcyanammonium etc., Leipzig, 1878. Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 13, S. 171.

Flüssigkeit bleibend eine schwach rothe Färbung angenommen hat. Man wiederholt diesen Versuch, um sich von der Richtigkeit der Titrebestimmung zu überzeugen, und verdünnt dann die Lösung des Rhodanammoniums so weit, dass 1 cbcm davon genau 0,01 g Silber entspricht; man hätte z. B. zur Ausfällung des in 10 cbcm der Silberlösung enthaltenen Silbers (0,1 g Silber) 8,7 cbcm des Reactivs gebraucht, so verdünnt man 870 cbcm davon auf 1 l, welche dann 10 g Silber ausfällen würden, so dass jeder Cubikcentimeter 0,01 g, und jeder Zehntelcubikcentimeter 0,001 g Silber entspricht. Eine Wiederholung dieses Versuchs und Richtigstellung nach der auf S. 97 angegebenen Methode ist unerlässlich.

Ausführung der Probe. Man wägt 2 g der zu untersuchenden Legirung ab, löst in Salpetersäure auf und digerirt bis zum Aufhören des Entweichens der salpetrigsauren Dämpfe; man verdünnt dann die Lösung auf $^1/_4$ l, pipettirt 25 cbcm davon in einen grösseren Kolben, und verfährt sonst, wie bei der Titrestellung angegeben wurde. Der Kupfergehalt der Legirungen ist innerhalb gewisser Grenzen ohne Einfluss auf die Bestimmungsmethode, selbst bei einem Gehalt der Legur von 70 Proc. an Kupfer wird die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigt, aber es wird bei und unter 20 Proc. Silber der Eintritt der röthlichen Färbung undeutlich. Vollhard empfiehlt deshalb für so geringe Silbergehalte die folgende Modification dieses Verfahrens anzuwenden: Man setzt unbekümmert um die Endreaction so viel Rhodansalzlösung zu, bis die Flüssigkeit stark roth gefärbt und alles Silber ausgefällt wurde; man lässt absetzen, saugt mit einer Pipette die über dem Silberniederschlag stehende Flüssigkeit ab, übergiesst das Rhodansilber dann mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, worauf unter Aufschäumen und Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, sowie später von schwefliger Säure das Rhodansilber zersetzt wird, sich zu Klumpen ballt und schwärzt, und wenn man jetzt etwas Salpetersäure zusetzt, so löst sich der Niederschlag rasch auf. Man erwärmt noch so lange, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, und die Flüssigkeit farblos geworden ist, lässt erkalten, setzt Eisenoxydlösung hinzu und titrirt fertig; die Endreaction ist jetzt, da das Kupfer grösstentheils entfernt wurde, deutlich erkennbar und man erhält genaue Resultate.

Diese Methode ist bereits auf mehreren Hütten (am Unterharz), sowie auch in Münzwerkstätten zur Bestimmung der Silberhälte in Brand- und Barrensilber, Münzlegirungen etc. in Anwendung.

Titriren mit Rhodansalz nach Gay-Lussac's Methode. Man kann bei dieser Methode der Silberbestimmung genau in derselben Weise verfahren, wie bei dem Titriren mit Kochsalzlösung. Zu diesem Zwecke stellt man den Titre der Rhodansalzlösung so, dass 100 cbcm derselben genau 1 g Silber ausfällen, ohne eine merkliche Färbung der mit Eisensalz versetzten Silberlösung hervorzurufen, und ohne dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit getrübt erscheint; dieselbe muss vielmehr vollkommen klar sein. Die eben genannte Lösung des Reactivs ist

die Normallösung. Die Zehntellösung davon stellt man durch Abpipettiren von 100 cbcm der Normallösung in eine Literflasche, Auffüllen darin bis zur Marke und gutes Durchmischen her.

Die Vorprobe macht man am besten durch Titriren der Rhodansalzlösung in der vorher angegebenen Art oder durch Cupellation; im ersteren Fall setzt man bis zur entscheidenden Röthung Rhodansalzlösung aus einer Bürette zu und benutzt zur Aufsuchung der einzuwägenden Menge des zu probirenden Silbers die Gay-Lussac'schen Tabellen, welche auch zur Aufsuchung des Feinhaltes dienen, da der Titre der Rhodansalzlösung dem Titre der Kochsalzlösung genau entspricht.

Man löst die Probelegur in einer Flasche von etwa $^1/_2$ l Inhalt auf, verdünnt und versetzt mit 5 cbcm Eisenoxydlösung; dann lässt man aus der Pipette 100 cbcm Normalrhodansalzlösung einfliessen, schüttelt um, und setzt nun mittelst einer in $^1/_2$ cbcm getheilten Pipette Zehntelrhodansalzlösung so lange zu, bis die Flüssigkeit nach dem Schütteln eine ganz schwache, aber bleibende lichtbräunliche Färbung angenommen hat. (Ein Nachbleichen der Lösung rührt von einem Chlorgehalt der Rhodansalzlösung her). Die Berechnung des Feinhaltes geschieht in gleicher Weise, wie bei der Gay-Lussac'schen Probe angegeben wurde.

Dieses Verfahren ist etwas genauer, weil man mit Pipetten im Allgemeinen genauer misst, als mit Büretten, und die Zehntellösung Differenzen erkennen lässt, welche bei dem Titriren mit der Normallösung nicht bemerkt werden. Vollhard hat gefunden, dass bei Austitriren mit Zehntellösung auf „farblos" und „schwach gefärbt" bei 300 bis 400 cbcm Mischung noch 0,2 cbcm Zehntelrhodansalzlösung zuzusetzen sind, was natürlich bei dem Titriren mit Normallösung nicht wahrgenommen werden kann, allein die entsprechende Silbermenge ist für die Bestimmung selbst bereits ohne allen Belang und hat demnach auf die Genauigkeit der durch die Probe erhaltenen Resultate keinen Einfluss.

Ein Kupfergehalt bis selbst zu 70 Proc. ist für das Beobachten der Endreaction der Probe unschädlich, und bei höheren Kupfergehalten muss man entweder verfahren, wie oben angegeben wurde, oder man muss so viel reines Silber zu der Probe zuwägen und mit titriren, dass die absolute Menge des Kupfers in dem Probegewicht sich bis auf 0,7 g vermindert. Bei dem Lösen des Rhodansilbers in Schwefelsäure fallen die Resultate aber etwas zu hoch aus, da die Empfindlichkeit der Endreaction durch die zugesetzte Schwefelsäure vermindert wird; ganz genaue Resultate erhält man, wenn man die Schwefelsäure vor dem Titriren mit Bariumnitrat präcipitirt, wodurch jedoch die Einfachheit des Verfahrens leidet.

Ein minimaler Chlorgehalt der Rhodansalzlösung ist nicht hinderlich, ein grösserer Chlorgehalt aber wirkt störend; das Rhodanammonium wird aus Materialien hergestellt, die ganz oder nahezu chlorfrei sind, und

es ist dieses demnach immer reiner, als das Rhodankalium. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser kann ersteres leicht von allen Chlorverbindungen befreit werden.

Fresenius[1]) hat die folgende Modification dieses Verfahrens vorgeschlagen, um auch silberarme Legirungen ohne Zwischenarbeiten prüfen zu können; dieselbe gründet sich auf die Zerlegung der Ferrocyanmetalle durch Silbernitrat und wird hiebei folgends operirt. Man setzt der Silbernitratlösung so viel Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Wirkungswerthe hinzu, dass nicht alles Silber ausgefällt wird, und titrirt mit Salzsäure von bekanntem Titre aus. Sobald das noch in Lösung befindliche Silber ausgefällt ist, zersetzt der nächste Tropfen Salzsäure das Ferrocyansilber und es bildet sich Ferrocyankupfer, das mit seiner braunen Farbe deutlich auf dem weissen Chlorsilber erkennbar ist. Jedenfalls muss aber auch hier vor jedem neuen Zusatz von Salzsäure gut umgeschwenkt und etwas zugewartet werden, bis sich der Niederschlag wieder abgesetzt hat, da die durch das Ferrocyankupfer entstandene Bräunung bei dem Schwenken und Mischen nicht deutlich erkennbar würde.

Pisani[2]) hat ebenfalls eine Methode der Silberbestimmung angegeben, welche auf der Bildung von Jodsilber und unterjodigsaurem Silberoxyd durch Jodstärkelösung und Erkennung der Endreaction durch Blaufärbung von dem zugesetzten Jodamylum beruht. Da nur Blei- und Kupfersalze sich hier indifferent verhalten, ist diese Methode ebenfalls bloss für sehr reine Leguren anwendbar, indem selbst die blaue Lösung des Kupfers das Erkennen der Endreaction beeinträchtigt. Doch ist die Methode nach Fresenius zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen geeignet, wenn Quecksilber-, Zinnoxydul- und Antimonoxydsalze, arsenigsaure Salze, Eisen- und Manganoxydulsalze, sowie Goldchlorid nicht anwesend sind.

Untersuchung des Silbers.

Bestimmung des Kupfers in Silbermünzen. 1 bis 2 g der Legirung wird in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. bis zu völliger Lösung digerirt, die Lösung verdünnt, und unter Umrühren allmälig Salzsäure zugefügt, bis alles Silber ausgefällt ist. Man lässt in mässiger Wärme gut absetzen,

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 13, S. 175.

[2]) Annal. des mim., tom. X, p. 83. Fresenius „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse", 6. Aufl., 1871, S. 309.

bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist, und filtrirt. Das das Kupfer enthaltende Filtrat wird mit Natriumcarbonat bis zu nur noch schwach saurer Reaction versetzt, indem man das Salz in Krystallen portionenweise einträgt, und das Glas bedeckt hält, dann erhitzt man über der Lampe, und setzt bis zu deutlich alkalischer Reaction Aetzkalilösung hinzu; man erhitzt weiter bis zu beginnendem Kochen, lässt etwas abkühlen und filtrirt das Kupferoxyd ab, welches man mit heissem Wasser auswäscht, trocknet und glüht, dann wägt. (Rammelsberg.)

Die von dem Kupfer abfiltrirte Flüssigkeit muss mit Schwefelwasserstoffwasser auf einen Rückhalt an Kupfer geprüft, und wenn sich ein solcher noch zeigt, absetzen gelassen werden; dann wird über ein kleines Filter filtrirt, gewaschen, getrocknet und geglüht, und das Gewicht dieses Kupferoxyds zu dem Gewicht der Hauptmenge zugezählt.

Auch durch Cupellation erfährt man aus dem Gewichtsverlust der eingewogenen Silberlegur die mit dem Blei abgetriebene Kupfermenge, doch entbehrt diese Methode schärferer Genauigkeit.

Unterscheidung echten Silbers von silberähnlichen Legirungen. Nach Runge mischt man 8 Theile Wasser mit 1 Theil englischer Schwefelsäure und $^3/_4$ Theilen Kaliumbichromat; in diese Lösung tauche man die zu prüfende Legur, welche dadurch um so röther wird, je mehr Silber sie enthält.

Rössler empfiehlt die zu prüfende Legur auf dem Probirstein zu reiben, das Strichbündel mit Salpetersäure zu netzen, wodurch es verschwindet, und der nassen Stelle mit einem Glasstab ein wenig Salzsäure zuzuführen. Käsige Trübung oder bei schwacher Versilberung ein ölartiger Schimmer der Oberfläche zeigen Gegenwart des Silbers an. Die Reactionen sind scharf.

Edle Legirungen[1]), deren Silbergehalt am besten durch eine der vorher angeführten Proben auf nassem Wege ermittelt wird, sind noch die folgenden:

		Silber	Kupfer	Zink	Zinn
Silberschlagloth, hartes	Nr. 1.	57,1	28,6	14,3	—
	„ 2.	66,7	23,3	10,0	—
	„ 3.	66,3	25,7	8,0	—
	„ 4.	50,0	33,4	16,6	—
Silberschlagloth, weiches	Nr. 1.	68,8	23,0	8,2	—
	„ 2.	67,1	22,4	10,5	—
	„ 3.	48,3	32,3	16,1	3,3

[1]) Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 3. Aufl. Leipzig, 1865.

Abel's Legirungen für Draht- und Platirarbeiten:

	Silber	Kupfer	Cadmium
Nr. 1.	980	15	5
„ 2.	950	15	35
„ 3.	900	18	82
„ 4.	800	20	180
„ 5.	666	—	334
„ 6.	666	25	309
„ 7.	666	50	284
„ 8.	500	50	450

Legirungen von Ruolz als Ersatz für Silber:

	Silber	Kupfer	Nickel
Nr. 1.	28,2	44,5	27,3
„ 2.	25,8	40,8	33,4
„ 3.	20,0	50,0	30,0

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Blei im Silber haben W. Elliot und H. Storer ein Verfahren angegeben, das sich in „Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 1, S. 389, mitgetheilt findet.

Gold.

Das Gold kommt in der Natur meistens gediegen und immer mit Silber vor, häufig jedoch in so geringen Mengen, dass man dann mehrere Proben vornehmen muss, um eine durch das Gewicht bestimmbare Menge Gold zu erhalten.

Da das Gold nie für sich allein vorkommt, so gewinnt man durch die Probe immer je nach dem Goldgehalt entweder ein goldhältiges Silber oder ein silberhältiges Gold, und diese beiden Metalle müssen erst wieder auf nassem Wege von einander geschieden werden; es ist demnach der trockene Weg allein zur Ermittelung des Goldgehaltes in den wenigsten Fällen genügend. Die Probe selbst ist eben so genau, wie die Silberprobe.

Zur Untersuchung gelangen:

1) Erze,
   a) Gediegen Gold, gewöhnlich in Quarz oder Sand vorkommend.
   b) Sylvanit, Schrifterz ($4\,Au\,Te_2 + 3\,Ag\,Te_2$) mit 25 bis 30 Proc. Gold.
   c) Nagyagit, Blättererz mit 8 bis 9 Proc. Gold.
   d) Goldhaltige Eisen-, Kupfer- und Arsenkiese mit geringeren Goldhälten.
2) Producte des Hüttenbetriebes, wie Krätzen, Schlacken, Ofenbrüche etc., Amalgame, güldisch Silber u. s. w.
3) Münzen und sonst gewerbsmässig erzeugte Legirungen.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Gold zu einer blanken Kugel, mit Phosphorsalz behandelt erhält man in Folge des Silbergehaltes jeden Goldes eine bei der Abkühlung opalisirende Perle. Die Tellurerze geben, in geschlossenen Glasröhren erhitzt, Sublimate von telluriger Säure, auf Kohle schmelzen sie zu einem dunkelgrauen Korne und geben einen weissen Beschlag, welcher unter der inneren Löthrohrflamme mit blaugrünem Scheine verschwindet. Nach Zusatz von Soda erhält man je nach dem Goldgehalt ein mehr weniger stark gelb gefärbtes, geschmeidiges Korn. Amalgame geben im Glaskolben erhitzt ein Sublimat von metallischem Quecksilber; das zurückbleibende Goldsilber ist schwammig

und licht goldgelb. Mit Borax geschmolzen erhält man davon ein blankes Korn.

Goldprobe auf trockenem Wege.

Die Goldprobe ist eine Cupellationsprobe, wie die Silberprobe, und das hiezu dienliche Werkblei wird entweder durch das Ansieden oder durch ein Tiegelschmelzen dargestellt; an Gold reichere, über $^1/_2$ Proc. Goldsilber enthaltende Substanzen werden angesotten, ärmere entweder in Tiegeln verschmolzen, oder durch Ansieden eine Concentrationsprobe vorgenommen, wobei um so mehr Proben ausgeführt werden müssen, je ärmer die Probesubstanz an Gold ist.

Das Ansieden und Abtreiben wird, wie bei der Silberprobe angegeben wurde, ausgeführt, nur muss, weil das Gold strengflüssiger ist, zu Ende des Abtreibens die Temperatur höher gehalten werden, wobei man nach Aidarow durch Capellenzug, nach Makins auch durch Verflüchtigung bei dem Abtreiben einen geringen Goldverlust erfährt.

Für die Concentrationsproben werden überhaupt so viel Proben vorgenommen, dass man aus allen zusammen ein Goldsilberkorn im Gewichte von 0,05 bis 0,10 g erhält, aus welchem das Gold erst auf nassem Wege geschieden werden muss; in den seltensten Fällen erhält man ein silberfreies Gold, so dass die Probe mit der Cupellation beendigt ist.

Zu den Tiegelschmelzungen verwendet man von Krätzen und sonstigen Abfällen, welche das Gold sehr ungleichförmig vertheilt enthalten 50 g, von Erzen, welche, wenn sie kiesig sind, vorher abgeröstet werden müssen, bis 500 g zur Probe, welche mit goldfreiem Blei und Solvirungsmitteln, oder mit solcher Bleiglätte, Kohlenpulver und Solvirungsmitteln beschickt zu einem König verschmolzen werden, den man abtreibt.

Plattner[1]) nahm 500 g goldarme Kiese zur Probe, röstete dieselben ab, und beschickte das Röstgut mit 500 g granulirtem, goldfreiem Blei, dann mit je 125 g Glas und schwarzem Fluss, und schmolz in einem hessischen Tiegel während zwei Stunden in einem Windofen ein; das erhaltene Werkblei, sowie die manchmal mit ausgeschiedenen Steintheilchen wurden in Ansiedescherben concentrirt, und der schliessliche König abgetrieben.

Zu Schemnitz probirt man die gerösteten Goldsolutionsmehle in Mengen von 20 g, indem man dieses Gewicht mit 100 g eines Flusses beschickt, der aus 28 Theilen Pottasche, 24 Theilen Glätte, $1^1/_2$ Theilen Colophonium und $^1/_4$ Theil Kohlenstaub besteht.

[1]) Dessen „Röstprocesse". Freiberg, 1856, S. 128.

Combinirte trockene und nasse Proben.

Die Vorarbeiten für dieselben bestehen in der Darstellung der Goldlegirung durch Cupellation; in den meisten Fällen wird man es mit einer nur Gold und Silber enthaltenden Legur zu thun haben, besteht jedoch die Legirung aus Gold und Kupfer, oder Gold, Silber und Kupfer, so wird dieselbe vorher mit Blei abgetrieben, um das Kupfer zu entfernen. Grössere Mengen Kupfer finden sich in den Münzlegirungen und den Legirungen der Goldwaaren; der Kupfergehalt ist auf die Scheidung des Goldes ohne Einfluss, wenn Silber gegenwärtig ist, bei Abwesenheit von Silber aber bleibt das Gold stets kupferhältig.

Die Scheidung des Goldes vom Silber erfolgt gewöhnlich mittelst Salpetersäure, doch müssen, um diese Trennung vollkommen durchzuführen, beide Metalle in der Legirung in einem bestimmten Verhältnisse enthalten sein; nach Chaudet und Kandelhardt erfolgt diese Scheidung am besten, wenn $2^1/_2$ Theile Silber auf 1 Theil Gold vorhanden sind, es bleibt dann weniger Silber bei dem Golde zurück, während Pettenkofer ein Verhältniss von 1,75 Theilen Silber zu 1 Theil Gold noch hinreichend findet, wenn man lange genug mit entsprechend concentrirter Säure kocht. Es ist demnach nothwendig, den beiläufigen Gehalt der Legirung an Gold zu kennen, was man entweder mittelst der Probirnadeln durch den Strich oder durch die Quartscheidung (Quartation) erfährt; letztere Methode als die genauere ist stets vorzuziehen.

Vorprobe. Das Gold wird durch Silber sehr rasch entfärbt, indem 2 Proc. Silber das Gold bereits messinggelb und 50 Proc. davon bereits so stark lichtgelb machen, dass die Farbe nur durch Vergleichung mit reinem blanken Silber, bei 60 Proc. Silbergehalt aber gar keine Färbung mehr wahrzunehmen ist; man beurtheilt nun aus der Farbe des abgetriebenen Korns beiläufig den Goldgehalt, wägt diesem entsprechend das gleiche bis 3fache an reinem Silber hinzu, wickelt dieses und das Korn in ein Dütchen von Bleiblech, und treibt das Ganze ab. Sodann plättet man das erhaltene Korn aus, kocht es in einem Solutionskolben mit Salpetersäure bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe, giesst die Silberlösung ab, heisses Wasser auf, giesst nach erfolgtem Auswaschen auch dieses fort, füllt das Kölbchen dann mit kaltem Wasser voll und bringt das Gold in den Goldglühtiegel in derselben Weise, wie später bei Besprechung der Ausführung der Probe angegeben werden wird. Dieses dem wahren Goldgehalt allemal nahe kommende Resultat der Vorprobe nimmt man als Anhaltspunkt für die Ausführung der Hauptprobe.

Goldmünzen, so wie auch das Probegold bestehen nur aus Gold und Kupfer, und ist ein allfälliger darin gefundener Silbergehalt nur eine zufällige Verunreinigung des Goldes, welches zur Herstellung der Legi-

rung gedient hat; demungeachtet ist der Goldgehalt stets den gesetzlich vorgeschriebenen Normen entsprechend.

Der Goldgehalt solcher Legirungen ist aber bekannt, und dann eine Vorprobe entbehrlich.

Es enthalten:

	Tausendtel Gold
Oesterreichische Souveraind'or	916,66
Preussische Friedrichsd'or von 1764 bis 1821	906,25
Dieselben seit 1821 und Sächsische Augustd'or	902,77
Badische 10 und 5 Guldenstücke	902,77
Baierische Goldgulden von 1803	777,77
Zollvereinskronen von 1857	900,00
Deutsche 5, 10 und 20 Reichsmarkstücke	900,00
Ungarische Ducaten	989,58
Dieselben von 1765 bis 1806	886,11
Holländische Ducaten und Hamburger Ducaten	937,50
Badische Scheingoldducaten und die meisten baierischen Goldmünzen	937,50
Schwedische, dänische und norwegische 10 und 20 Kronen [1]	900,00
Englische und die meisten russischen Goldmünzen	916,66
Russische Speciesducaten von 1700 an	968,75
„ Andreasducaten von 1718 an	781,25
„ Imperialducaten von 1797	986,11
Finnländische 10 und 20 Markstücke (seit 1877)	900,00
Französische Goldmünzen, 20 und 40 Frcs.	900,00
Belgische Goldmünzen	900,00
Amerikanische Goldmünzen	899,22
Persische $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 Tomanstücke [2]	900,00
Probegold in Oesterreich Nro. 1	326,00
„ 2	546,00
„ 3	767,00
Joujougold zu kleineren Arbeiten	275,00
Probegold in England	917,00
„ „ Frankreich und Belgien Nro. 1	920,00
„ 2	840,00
„ 3	750,00
Probegold in Preussen Nro. 1	333,00
„ 2	583,00
„ 3	750,00

[1]) Seit des neuen skandinavischen Münzverbandes (1872 bis 1875).

[2]) C. Ernst, die Münzreform in Persien. Wien. 1878.

Goldlothe für bessere Waaren enthalten [1]):

24,2	Kupfer,	27,3	Silber,	48,5	Gold.
33,4	„	16,6	„	50,0	„
37,5	„	18,75	„	43,75	„
26,1	„	25,0	„	38,9	„
27,1	„	16,7	„	56,2	„
27,2	„	31,8	„	40,9	„
29,2	„	33,3	„	37,5	„

Goldlothe für geringere Waaren enthalten:

	67,7	Kupfer,	—	Silber,	33,3 Gold.
	—	„	67,7	„	33,3 „
	33,3	„	37,5	„	29,2 „
	31,3	„	50,0	„	18,7 „
Emaillirloth (sehr strengflüssig)	25,0	„	7,0	„	68,0 „
	25,0	„	15,0	„	60,0 „

Ausführung der Probe. Röllchenprobe. Hat man demnach ein Erz, Gekrätz oder dergleichen zu probiren, so wählt man für die Hauptprobe nur die fehlerlosen, im Gewicht übereinstimmenden Körner von den Cupellationsproben aus, und zwar so viele, dass man voraussichtlich eine wägbare Menge Gold erhält, weshalb gewöhnlich 20, selten mehr Ansiedeproben (bei goldärmeren Substanzen) gemacht werden, bei welchen die Grösse der Einwage von dem Gehalte an edlen Metallen abhängig ist; von einer zur Probe erhaltenen Legirung wägt man ein 500 Milligrammes nicht übersteigendes Quantum genau ab, und ist es bei den Goldproben unter allen Verhältnissen gerathen, die Ein- und Auswage durch Substitutionswägung vorzunehmen, und selbstverständlich zwei Posten einzuwägen und zu probiren.

Diese Proben bringt man vorsichtig in ein bloss auf einer Seite zugemachtes Dütchen von Bleiblech, wägt die aus der Vorprobe sich berechnende Menge goldfreien Silbers für jede Probe ab, bringt sie in die zugehörigen Düten, und schliesst dieselben auch auf der anderen Seite. Es ist gut, bei dieser Beschickung über das vorher angegebene Verhältniss von $2^1/_2$ Theilen Silber zu 1 Theil Gold nicht hinauszugehen, weil man das Gold dann in compacter, zusammenhängender Form erhält, während darüber hinaus das Gold staubförmig erhalten wird, und mit grosser Vorsicht bei dem Einbringen desselben in den Tiegel verfahren werden muss; wenn aber die Legur schon an und für sich mehr Silber enthält, als obiges Verhältniss ausdrückt, dann ist ein Erhalten staubförmigen Goldes unvermeidlich, man beschickt in solchem Falle auch nicht mit Silber, und es entfällt ein folgendes Abtreiben mit Blei, wenn es nicht des Kupfergehaltes wegen geschehen muss.

[1]) P. Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 3. Auflage, Leipzig 1865.

Die beiden die Proben enthaltenden Bleidütchen werden nun auf zwei neben einander gestellte Capellen in die Mitte der Muffel eingesetzt; in den Capellen liess man bereits vorher etwas Blei antreiben, die Muffelmündung verlegt man mit einem Stücke glühender Kohle, und treibt die Proben nach erfolgtem Einschmelzen anfangs bei niedrigerer, später bei allmälig steigender Temperatur ab, indem man zum Schluss nach dem Abblicken der Körner die Capellen langsam vorzieht und erst herausnimmt, wenn sie genügend kühl geworden sind, damit die Körner nicht spratzen und dehnbar bleiben. Die Goldverluste bei dem Abtreiben nehmen mit dem Kupfergehalt der Legirung zu.

Die so erhaltenen Körner werden nun mit der Kornzange ausgestochen, auf der Unterseite sauber abgeputzt, und mit einem polirten Hammer auf einer polirten Stahlplatte etwas ausgeplättet, sodann auf einer Capelle zum Ausglühen in die Muffel zurückgebracht, herausgenommen und wieder geplättet, und so fortgefahren, bis man eine dünne Scheibe erhalten hat, welche keine Kantenrisse zeigen soll, und die, wenn mehrere Proben gemacht werden sollen, mit einer Punze bezeichnet und über einen starken Draht derart zusammengerollt wird, dass die Punze sichtbar bleibt, worauf man nochmal ausglüht, um etwa von den Fingern herrührendes Fett wegzubrennen.

Diese Röllchen sind nun für die eigentliche Goldprobe, d. i. für die Scheidung des Silbers vom Golde, fertig; die Trennung der beiden Metalle wird in einem Goldsolutionskolben (Fig. 122) vorgenommen, indem man ein oder zwei Röllchen (Probe und Gegenprobe) mit reiner, von Chlor, Schwefelsäure und salpetriger Säure freier Salpetersäure dreimal nach einander auskocht, und jedesmal so viel Säure hinzunimmt, dass der Bauch des Kolbens bis über die Hälfte damit gefüllt ist. Man nimmt zu dem ersten Auskochen Salpetersäure von 1,2, zu den beiden folgenden Auskochungen solche von 1,3 specif. Gewicht, und erhitzt stets so lange, bis die rothen Dämpfe der salpetrigen Säure ganz aus dem Kölbchen verschwunden sind, was sich bei dem dritten Kochen oft nur mehr ganz wenig zeigt; man kocht jedesmal mindestens 10 Minuten, und dies um so gewisser, als höhere Goldgehalte die letzten Silberantheile stets hartnäckig zurückhalten. Einzelne Proben können über der Lampe ausgekocht werden, wobei man den Kolben in einer Klemme hält, mehrere Proben zugleich werden auf eigene, mit Kohle geheizte Kochgestelle gesetzt. Bei diesem wiederholten Kochen wird das anfangs dunkle Gold stets lichter und zuletzt gelbbraun. Die Silberlösung, welche man von den Digestionen erhält, wird jedesmal in ein Glas abgegossen, nach dem letzten Kochen das Gold mehreremale mit siedendem Wasser ausgekocht und gewaschen, zuletzt das Kölbchen mit kaltem Wasser vollgefüllt, das Goldglühtiegelchen über den Hals des Kölbchens gestülpt, der Kolben darüber gekippt, und das Gold in den Tiegel

Fig. 122.

hinabsinken gelassen. Man zieht dann langsam und vorsichtig, um durch Aufsprudeln nichts zu verlieren, längs der Innenwand des Tiegels das Kölbchen empor, und streift es über den Rand ober einem nebenstehenden Glase ab, in welches sich das Wasser aus dem Kölbchen entleert. Man giesst nun mit aller Vorsicht alles überflüssige Wasser aus dem Tiegelchen aus, saugt allenfalls einen Theil davon mit einem Streifen Fliesspapier fort, bringt dann den Tiegel vor die offene Muffelmündung, lässt hier trocken werden, und rückt mit dem Tiegel nach und nach bis in den rückwärtigen Theil der Muffel, wo man ausglühen lässt. Endlich nimmt man den Tiegel heraus und wägt das rein gelbe, erst durch den Strich mit einem Polirstahl völligen Glanz annehmende Gold bis auf Zehntausendtheile aus. Die ausgleichbaren Differenzen dürfen sich nur innerhalb ein oder weniger Tausendtheile bewegen.

Die Scheidung des Goldes vom Silber mittelst Schwefelsäure ist weniger zu empfehlen, da dieselbe kleine Verunreinigungen von Blei und Platin bei dem Golde zurücklässt, bei dem Kochen sehr stark stösst, und die Schwerlöslichkeit des Silbersulfats im Wasser ein zweites Auskochen der Röllchen mit nur schwach verdünnter Schwefelsäure verlangt, ehe man mit Wasser auswaschen kann. Dagegen zeigt so geschiedenes Gold schon vor dem Ausglühen die Goldfarbe und es ist silberärmer, wenn Gold zum Silber in dem Verhältniss von 1 : 2 bis 3 in der Legirung enthalten ist.

Wollte man durch Anwendung von Königswasser das Gold in Lösung bringen, so wird diese Trennung um so ungenauer, je silberreicher die Legirung ist.

Staubprobe. Bei dem Probiren goldhaltiger Silberleguren, bei deren Behandlung mit Säure man das Gold staubförmig erhält, braucht das Absetzen des Goldes im Goldglühtiegel längere Zeit, weshalb man das Kölbchen über dem Tiegel etwa 10 Minuten ruhig stehen lässt, und die Kolben in den Tiegeln auf eigenen Gestellen der Reihe nach aufstellt.

Das Herausheben der Kolben muss hier mit der äussersten Vorsicht geschehen, um das am Boden abgesetzte Gold nicht aufzurühren und etwa jetzt noch mechanische Verluste zu erfahren; nach dem Austrocknen des Tiegels muss sehr scharf geglüht werden, um das Goldpulver zum Sintern zu bringen, und in einem zusammenhängenden Stück aus dem Tiegel stürzen zu können, in welcher Form es gewogen wird.

Wenn man zur Scheidung keine stärkeren Säuren anwendet, als solche von der angegebenen Concentration, so setzt sich das Gold aus der Silberlösung stets vollkommen ab, und die überstehende Flüssigkeit ist klar. Es ist aber noch ein Umstand zu berücksichtigen, welcher gerade bei der Staubprobe sehr wesentlich zu beachten ist, nämlich das Stossen der kochenden Flüssigkeit, wobei man leicht von dem feinen Goldstaub etwas verlieren kann; bei der Röllchenprobe ist ein solcher Verlust weniger zu fürchten, aber es ist gut, wenn man das Stossen auch hie vermeidet. Man begegnet demselben dadurch, dass man ein Kohlen-

splitterchen, oder besser ein verkohltes Pfefferkorn in das Kölbchen einwirft, wo dann die Flüssigkeit ruhig kocht.

Goldprobe auf den niederungarischen Hütten[1]). Die Erze dortselbst enthalten Silber und Gold, ein Theil derselben auch Blei, selten und nur wenig Kupfer, und wenig Antimon; die Metalle sind grösstentheils an Schwefel gebunden, nur geringe Antheile an Antimon und Arsen. Die das Erz begleitende Gangart besteht aus Quarz, Kalkspath, Thon, manchmal auch Manganspath, Arragonit, Gyps und Schwerspath führend.

Der Metallgehalt der Erze beträgt:

1 W. Ctr. Silbererz oder Schlich hält Silber .	0,002	bis	3,000	Mzpfd.
1 „ „ Bleierz	0,010	„	0,200	„
1 „ „ „ hält Blei	10,000	„	70,000	Pfd.
1 „ „ Kupfererz hält Kupfer	0,250	„	15,000	„
1 Mzpfd. Silber hält Gold	0,005	„	0,250	Mzpfd.

Das Verhältniss, in welchem das Gold mit dem Silber vorkommt, beträgt im grossen Durchschnitt 5 : 100, nur ausnahmsweise 20 : 100. Das Gold ist höchst fein vertheilt in dem Erze enthalten, und nimmt seine Menge mit zunehmendem Silbergehalt ab; doch sind die silberärmeren Erze die reicheren an Gold.

Der Goldgehalt wird nicht von jeder einzelnen, sondern aus der ganzen, von ein und demselben Abbau stammenden Einlösungspost bestimmt; alle Probemehle einer und derselben Gruppe werden nach dem Verhältniss des Trockengewichtes der Einlösungsposten abgewogen, und in einem Blechgefässe aufbewahrt, und ist die Menge der zur Probe selbst abzuwägenden Erzmehlmenge abhängig von dem Silbergehalt der Erze. Als Regel gilt, dass das zu erhaltende güldische Silber etwa 10 Münzpfund Probirgewicht, und das aus demselben abzuscheidende Gold an 0,1 Münzpfund Probirgewicht betrage, und finden Abweichungen hievon nur bei sehr armen, oder bei sehr goldreichen Erzen statt.

Die zur Probe eingewogene Menge des Probemehls wird auf einer thönernen Platte abgeröstet, welche auf Kohlengluth gelegt wird; die Röstung dauert zwei bis sechs Stunden, wobei man zuletzt unter Zutheilung von Kohlenstaub reducirend röstet. Das abgekühlte Röstgut wird mit 3 W. Pfund rother Villacher Glätte, 2 W. Pfund trockener Pottasche, $^1/_4$ W. Pfund gewöhnlichen Harzes und 1 Loth harter Kohle in Pulverform derart beschickt, dass man in eine Probirtutte zuerst einen Probirlöffel des Beschickungsgemenges, darüber einen Probirlöffel des Röstmehls bringt, beides in der Tutte gut mengt, noch einen Löffel der gemengten Zuschläge darüber gibt und mit Kochsalz bedeckt. Die so beschickten Tutten werden in der Muffel erhitzt, nach erfolgtem Schmelzen die Bleikönige zum Theil abgetrieben, die verbliebenen, noch unreinen Körner einer Post dann in ein Bleiblech gewickelt, und zusammen

[1]) Ungarische Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1869, Nr. 4. Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1870, S. 62.

abgetrieben. Das Goldsilberkorn wird verwogen, ausgeplättet und die Scheidung des Silbers vom Golde durch einmaliges Auskochen mit Salpetersäure von 1,19 specif. Gewicht vorgenommen; die Lösung muss vollständig erfolgt sein, und dürfen aus dem Kolben keine Gase mehr entweichen. Das staubförmige Gold wird im Solutionskolben mit heissem Wasser gewaschen, in den Goldglühtiegel gebracht, geglüht und gewogen. Im Durchschnitt differiren diese Proben um 0,001 Münzpfund.

Bestimmung des Goldes in Iridium haltenden Krätzen. Kommt in den Probesubstanzen Gold mit Iridium (und Silber) vor, so findet sich das Iridium nach der Cupellation bei dem Golde und Silber, und nach Scheidung dieser Metalle mit Salpetersäure bei dem Golde allein vor, das nun stellenweise grau ist und nicht den Glanz des reinen Goldes besitzt.

Auf nassem Wege wird die Trennung beider durch Behandlung mit Königswasser vorgenommen, wobei das Gold gelöst wird, das Iridium aber ungelöst zurückbleibt. Für die Scheidung der beiden Metalle auf trockenem Wege gibt d'Hennin [1]) das folgende Verfahren an:

Man schmilzt $12^1/_2$ g iridiumhaltigen Goldes mit

3 „ arseniksaurem Natron,
18 „ schwarzem Fluss und
20 „ gewöhnlichem Fluss, welcher letztere

aus einem Gemenge von Borax, Weinstein, Kohle und Bleiglätte bestehen soll, deren Mischungsverhältniss nicht angegeben wird [2]).

Die Krätzen verlieren den ganzen Gehalt an Iridium, das sich ober dem Bleikönig als Legur mit Eisen und Arsen ansammelt und leicht von dem alles Silber und Gold enthaltenden Bleiregulus getrennt werden kann, der sich nun rein cupelliren lässt. Auch das Iridium soll durch Cupellation von dem Eisen und Arsen gleich gut getrennt werden können.

Eben so wirksam wie die oben angegebene Mischung soll sich zu gleichem Zweck folgendes Verhältniss der Flüsse verwenden lassen:

$12^1/_2$ g Krätzen,
15 „ schwarzer Fluss,
14 „ Kreide,
$2^1/_3$ bis 3 „ arseniksaures Natron und
20 „ gewöhnlicher Fluss.

Bestimmung des Gold- und Silbergehalts einer Legirung aus einer und derselben Menge Probesubstanz [3]). Lindemann

---

[1]) Dingler's Journ. Bd. 137, S. 443.

[2]) In Kerl's Probirkunst, 1866, S. 264 ist unter dem Namen Pariserfluss das folgende Mischungsverhältniss angegeben: 20 Thle. Kochsalz, 20 Thle. Soda, 20 Thle. Pottasche, 25 Thle. Glätte und je 10 Thle. von Weinstein und Glaspulver.

[3]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1876, S. 333. Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 16, S. 361.

schlägt hiezu das folgende Verfahren ein: Etwa 10 g goldhaltiges granulirtes Blicksilber werden genau gewogen, und in einem Digerirkölbchen von birnförmiger Gestalt und etwa $^1/_4$ Liter Inhalt mit 50 cbcm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bis zur völligen Lösung und dem Aufhören eines Entweichens der rothen Dämpfe gekocht, sodann mit destillirtem Wasser verdünnt, das Gold absetzen gelassen, die klare Silberlösung vorsichtig in einen Einliterkolben abgegossen, und das zurückbleibende Gold noch einigemale mit kleineren Mengen Salpetersäure, zuletzt mit Wasser gekocht und abdecantirt, bis die Waschwasser keine Silberreaction mehr geben. Die Waschwasser werden ebenfalls in den Literkolben gebracht, und dieser bis zur Marke gefüllt, das Silber darin aus abgemessenen Mengen mit einer titrirten Lösung von Rhodankalium bestimmt, das das Gold enthaltende Kölbchen aber bis zum Rande mit Wasser gefüllt, ein Porcellantiegelchen darüber gestürzt, das Ganze über einer grösseren Porcellanschale umgekippt, und das Gold in den Tiegel herabsinken gelassen. Dann wird das Kölbchen vorsichtig über den Tiegelrand gehoben und abgestrichen, das Wasser aus dem Tiegel abgegossen, und das Gold darin getrocknet, ausgeglüht und bis auf 0,0002 g genau ausgewogen.

Genauigkeit der Resultate der Goldprobe und Einfluss fremder Beimengungen dabei. Die durch die Goldprobe erhaltenen Resultate fallen gewöhnlich etwas zu hoch aus, was seinen Grund theils in einem geringen Rückhalt des Goldes an Silber, zum Theil in der Mitanwesenheit von Platin oder sonstigen Metallen des Polyxens hat. Nach Kandelhardt wird der durch einen Silberrückhalt entstehende Fehler bei genauer Befolgung der für die Scheidung gegebenen Vorschriften durch jene Verluste compensirt, die man durch Capellenzug erleidet, und dieser Verlust steigt mit dem Kupfergehalt der Legirung; wichtiger sind in dieser Beziehung das Platin und seine Begleiter. Nach Rössler[1]) tritt aber diese Compensation nicht unter allen Verhältnissen und nicht bei allen Goldgehalten ein, und haben die Differenzen darin ihren Grund, dass die Proben bei dem Abtreiben von den einzelnen Probirern nicht ganz gleich behandelt werden, und es auch nicht möglich ist, dass unter so vielen verschiedenen Zusammensetzungsverhältnissen der Legirungen bei allen Proben der Silberrückhalt und der Goldverlust sich aufheben. Wenn in der Legirung auf 1 Thl. Gold $2^1/_2$ Thle. Silber vorhanden sind, beträgt der Silberrückhalt noch immer $^3/_4$ bis 1 Tausendstel, und wird weniger scharf ausgekocht, als Kandelhardt vorschreibt und oben angegeben wurde, so beträgt der Silberrückhalt $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Tausendstel, wie Rössler bei Vornahme von Handelsproben verschiedener deutscher und amerikanischer Münzen gefunden hat; wird aber goldhaltiges Silber nur einmal mit 30grädiger

[1]) Dingler's Journal, Bd. 206, S. 185. Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1873, S. 26.

Säure (1,3 specif. Gewicht) ausgekocht, so steigt der Rückhalt auf 5 Tausendstel. Der Goldverlust bei dem Abtreiben hängt ab:

1) Von der Menge des angewendeten Bleies, und steigt derselbe mit der Menge des Bleies.

2) Von der Grösse des Goldkornes; grössere Körner erleiden weniger Goldverlust, als kleinere.

3) Von dem Verhältniss des Silbers zum Golde. Je mehr Silber vorhanden ist, um so weniger Gold verliert man bei dem Abtreiben. Bei mehr als der $2^1/_2$fachen Menge Silber beginnt der Silberrückhalt zu überwiegen, und bei vielfacher Menge erscheint er fast als Ueberschuss. Von reinem Golde verliert man bei dem Abtreiben, wenn man die vierfache Menge Blei und mehr verwendet, 1 bis 3 Tausendstel, und ergibt sich aus Rössler's Untersuchungen, dass geringhaltige Goldproben unter sonst gleichen Verhältnissen, wenn sie mit viel Blei abgetrieben werden müssen, ärmer ausfallen, und bei solchen der Verlust an Gold den Silberrückhalt überwiegt.

Bei dem Abtreiben wird Gold zum Theil mit anderen Metallen verflüchtigt, zum Theil geht etwas durch Capellenzug verloren, obwohl hier weniger als bei Silber; da nun auf diese Verluste die Menge des zugesetzten Bleies wesentlichen Einfluss nimmt, so sind diese Verluste bei Legirungen von Gold mit Kupfer oder Gold mit Silber und Kupfer am grössten, weil man, um das zum Golde mehr Verwandtschaft zeigende Kupfer zu entfernen, die doppelte Menge Blei zum Abtreiben nehmen muss, als bei Legirungen von Gold mit Silber. Legirungen von Gold und Kupfer erhalten, um das Kupfer zu entfernen, das 3fache Gewicht des Goldes an Silber zugesetzt, da sich das Kupfer allein durch Abtreiben mit Blei nicht völlig fortbringen lässt.

Zur Probe von Legirungen werden 500 Milligrammes eingewogen, und wenn kein Kupfer gegenwärtig ist, mit den folgenden Bleimengen abgetrieben:

Goldgehalt in Karat.	Goldgehalt der Legirung in 1 g.	Zuzusetzendes Blei.
$23^1/_2$ bis 22	980 bis 920 mg	6 g
22 „ 21	920 „ 875 „	8 „
21 „ 18	875 „ 750 „	10 „
18 „ 14	750 „ 600 „	12 „
14 „ 8	600 „ 350 „	14 „
8 „ 0	350 „ 0 „	16 „

Von ganz feinem Golde wird $^1/_2$ g mit 4 g Blei abgetrieben.

Bei allzuheissem Treiben, fehlerhaften Capellen, dann bei Anwendung nicht reiner (Salzsäure oder salpetrige Säure haltender) Salpetersäure wird der Goldgehalt zu niedrig bestimmt, doch kann man sich durch die nöthige Vorsicht und gehörige Uebung von diesen Fehlern unabhängig machen.

Wichtig ist, dass man das Gold im Goldglühtiegel jederzeit so stark glüht, dass die Röllchen sowohl, als auch das Staubgold sintern, weil poröses Gold auf der Wage Feuchtigkeit anzieht, wodurch die Proben zu hoch ausfallen.

Zur Bestimmung des Silberrückhalts werden manchmal Controleproben ausgeführt, wozu man sich chemisch reinen Goldes bedient. Man beschickt dann das Gold mit Kupfer oder Silber oder mit beiden in genau demselben Verhältniss, als diese Metalle in der zu untersuchenden Legirung enthalten sind und treibt mit derselben Menge Blei ab; man erfährt aus dem Mehrgewicht des Goldes den Silberrückhalt, den man von der Probe in Abzug bringt. Diese Controleproben werden jedoch gewöhnlich nur von Zeit zu Zeit ausgeführt, um sich von der Gleichmässigkeit der Probematerialien zu überzeugen.

Das Palladium ist ganz unschädlich, wenn man das dieses Metall enthaltende Gold mit der dreifachen Menge Silber beschickt, abtreibt, und die Scheidung mit Salpetersäure vornimmt; das Palladium geht hierbei ganz in Lösung und die Lösung ist dann gelblich gefärbt. Geringe Mengen von Platin schaden ebenfalls nicht, weil sie mit viel Silber in Verbindung ebenfalls, jedoch ohne Färbung der Lösung mit Salpetersäure extrahirt werden; ganze Procente Platin machen die abgetriebenen Körner der Goldsilberlegur rauh, platt, graulich gefärbt und auf der Oberfläche krystallinisch, die bei der Scheidung erhaltenen Röllchen sind dann nicht rein gelb, sondern gelbgrau, und halten nach Pettenkofer mehr Silber zurück, als platinfreies Gold. Zur Entfernung grösserer Platingehalte muss das Gold so oft, jedesmal mit der dreifachen Gewichtsmenge Silber und etwas Blei abgetrieben und stets auch mit Salpetersäure behandelt werden, bis ein an Platin reines Gold resultirt, was man daran erkennt, dass die letzten zwei auf einander folgenden Wägungen des ausgeglühten Goldes übereinstimmen. Bei diesen Quartationen darf aber nie mit mehr, als höchstens der dreifachen Menge Silber beschickt werden, weil die Legur sonst in so feine Theile zerrissen wird, dass dieselben auf einem Filter gesammelt werden müssen. Bei sehr viel Platin, so dass die Röllchen gar nicht angegriffen werden, muss aber der Silberzusatz entsprechend vermehrt werden. Um Rhodium und Iridium vom Golde zu entfernen, die sich an schwarzen Flecken auf der Oberfläche der Goldsilberkörner und Goldröllchen zu erkennen geben, und nicht selten erst mit Hülfe der Loupe wahrzunehmen sind, löst man das bei der Scheidung erhaltene Gold in Königswasser auf, verdünnt, filtrirt das ungelöste Iridium ab, und fällt im Filtrat das Gold durch Eisenvitriol, lässt absetzen, filtrirt wieder, trocknet das Filter sammt Inhalt, verascht dasselbe, und treibt das Gold endlich mit einer entsprechenden Menge Blei auf der Capelle ab.

Tookey kürzt die Goldproben (Röllchenproben) dadurch ab, dass er die Goldsilberlegirung in Platinröhren legt, die unten enger und dort mit einem Platinsieb geschlossen sind; oben haben sie vorstehende Rän-

der, und hängen daran in einer mit Oeffnungen versehenen Porcellanplatte, deren Oeffnungen, so wie auch die Trichterröhren, numerirt sind. Die beschickten Röhren werden alle auf einmal in ein Gefäss getaucht, worin die Salpetersäure von der erforderlichen Concentration sich befindet, darin gekocht etc. Ebenso werden die Silbergoldkörner nach dem Abtreiben nicht abgebürstet, weil dies zu viel Zeit erfordert, sondern in eine mit numerirten Vertiefungen versehene Platinplatte gelegt, durch Spangen darin gehalten, und nun die ganze Platte in reine Salzsäure gelegt, bis alle Knochenerde von der unteren Seite der Körner aufgelöst ist, worauf sie abgewaschen, getrocknet und gewogen werden.

Fig. 123.

Fig. 124. Fig. 125. Fig. 126. Fig 127. Fig. 128.

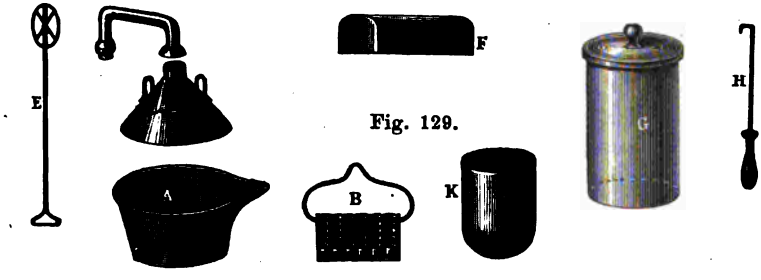


Fig. 129.

Johnson Matthey und Comp.[1]) haben zur expeditiven Vornahme der Goldproben den in den Figuren 123 bis 129 abgebildeten Apparat

[1]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1870, S. 325. Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 10, S. 493.

angegeben. In die Platinröhren *K*, welche in das Gestell *B* eingesetzt werden, gibt man eine beliebige Anzahl durch Punzen bezeichneter Goldsilberröllchen; das Gestell *B* wird zuerst mittelst des Hakens *H* in die mit schwächerer Salpetersäure gefüllte erste Pfanne *A* eingesetzt, und wenn sie darin genügend lange verweilt, in die zweite, die stärkere Säure enthaltende Pfanne *A'* gebracht, sodann wieder zurück nach *A*. Die Dämpfe passiren den Condensator *C* und entweichen durch das Rohr *a* in den Schornstein; die Pfannen stehen in einem Kasten aus Porcellan, und werden durch Bunsen'sche Brenner *b* erhitzt. Die gekochten und gewaschenen Röllchen werden dann auf dem mit Platin belegten Gestellhalter *E* in die Muffel *F* eingesetzt, welche ebenfalls aus Platin gefertigt und in eine Thonmuffel eingelegt ist. *G* ist das Waschgefäss. Dieser Apparat gestattet:

1) Grosse Reinlichkeit und Bequemlichkeit.

2) Ersparniss an Arbeit, Zeit, Brennstoff und Säure.

3) Ein Probirer genügt zur Ausführung vieler Proben auf einmal.

4) Der Gestellhalter *B* kommt, ohne dass irgend welche Versetzung mit den Röllchen oder Tiegelchen (*K*) geschieht, unmittelbar zur Wage, daher Irrungen nicht vorkommen können.

H. v. Jüptner[1]) hat zur Trennung des Goldes vom Silber das folgende Verfahren angegeben: Statt der Quartation des Goldes mit Silber schmilzt man die Goldsilberlegur mit der 5- bis 8fachen Menge Zink zusammen und löst diese Legur in Salpetersäure; alle Metalle mit Ausnahme des Goldes, des Zinns und des Platins (und seiner Begleiter) werden gelöst. Das Zusammenschmelzen mit dem Zink wird in einem Porcellantiegel vorgenommen, und um hierbei eine Oxydation zu verhindern, gibt man eine Decke von Colofonium. Man decantirt dann, wäscht durch Decantation aus, trocknet, glüht und wägt.

Ist aber neben dem Golde noch Zinn, Platin oder eines der Polyxenmetalle anwesend, so löst man den von der Behandlung mit Salpetersäure verbliebenen Rückstand in Königswasser, scheidet mit Ammon oder Salmiak, vertreibt durch Kochen alles freie Chlor, fällt das Gold mit einer gemessenen Menge Lösung von Ammoniumferrosulfat von bekanntem Gehalt, und titrirt mit Chamäleon das zu viel zugesetzte Eisenoxydul zurück. Aus der Menge des zur Fällung des Goldes nöthig gewesenen Eisenoxyduls berechnet man den Goldgehalt.

In der salpetersauren Lösung der Goldzinksilberlegur kann das Silber volumetrisch bestimmt werden.

Goldprobe auf nassem Wege. Chlorationsprobe von Plattner. Diese Probe muss mit grösseren Mengen Probesubstanz vorgenommen werden, und eignet sich für Eisenkies und Zinkblende führende Erze und diese Metallverbindungen enthaltende Hüttenproducte. Die Probe beruht

[1]) Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 1878, S. 161. Ztschr. f. analyt. Chem., 1879, S. 104.

auf der Chloration des Goldes durch Chlorgas, und Extraction des gebildeten Goldchlorids mit heissem Wasser, aus welcher Lösung das Gold durch Eisenvitriol gefällt, abfiltrirt etc. und schliesslich mit Blei abgetrieben wird.

Das unter allen Umständen todtgeröstete Probirgut wird in Mengen von 100 bis 500 *g* abgewogen, dann mit Wasser angefeuchtet und in einen Glascylinder mit nahe am Boden befindlichem Tubulus gebracht, auf dessen Boden vorher grober, und darüber feinerer Quarzsand als Filter bis über den Tubulus geschüttet wurde; aus einem Gasentwickelungsapparat wird nun durch den mit einem Pfropf mit durchgehendem Glasrohr verschlossenen Tubulus gewaschenes Chlorgas eingeleitet. Der Glascylinder ist oben mit einem Pfropfen von Kautschuk geschlossen, durch welchen ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht, welches das überschüssige Chlorgas auf den Boden eines zweiten Glascylinders oder hohen Becherglases führt, der mit in Weingeist getränkten Hobelspänen gefüllt ist, worin das übergegangene Chlorgas absorbirt wird. Wenn sich über dem Probirgut Chlorgas durch seine gelbgrüne Farbe zu erkennen gibt, und dasselbe bei fortgesetzter Einleitung etwa eine Stunde lang so eingewirkt hat, wird der Gasentwickelungsapparat fortgenommen und gesperrt, der Tubulus mit einem Pfropf verschlossen, in den ein einmal abgebogenes Glasrohr gepasst ist, dessen Ende nach abwärts gerichtet ist, darunter wird ein Becherglas gestellt, und nach Wegnahme des oberen Verschlusses von dem Glascylinder giesst man in denselben heisses Wasser auf. Das Goldchlorid wird nun nach der Verdrängungsmethode nach und nach extrahirt, d. h. es wird stets nur so viel Wasser aufgegossen, als nöthig ist, um die im Cylinder befindliche Lösung zu verdrängen, indem man zuletzt den Cylinder neigt, um alle Lösung ablaufen zu lassen. Diese Lösung wird nun mit frisch bereiteter Eisenvitriollösung versetzt, warm gestellt, das metallisch gefällte Gold abfiltrirt, und das getrocknete Filter verascht und sammt Inhalt abgetrieben.

Ein vollständiges Abrösten der Erze ist, wenn nicht gediegen Gold zur Prüfung gelangt, unumgänglich nöthig, weil sonst bei der Extraction schon gebildetes Goldchlorid durch Eisenchlorür wieder gefällt wird, anderntheils aber, wenn das Chlorgas nicht gewaschen und salzsäurehältig wäre, aus unzersetzten Antheilen der Schwefelmetalle Schwefelwasserstoffgas sich entwickeln, wodurch bereits entstandenes Goldchlorid als Schwefelgold ebenfalls präcipitirt werden, in beiden Fällen aber ein Theil des Goldes der Extraction entzogen und die Bestimmung unrichtig, zu arm, ausfallen würde.

Nach Calvert soll man das Chlorgas in der zu untersuchenden Post selbst unter Zumengen von Braunstein und Zugiessen von Salzsäure erzeugen, wo das Chlorgas im Moment des Entstehens am kräftigsten angreife.

Erze jedoch, welche Gold und Silber enthalten, werden in dieser Weise nicht vollständig extrahirt, weil sich auch Chlorsilber bildet, welches einen Theil des zu chlorirenden Goldes einhüllt und der Chloration, hiemit auch der darauf folgenden Extraction entzieht. Von mir ange-

stellte Versuche, aus Nagyager Tellurerzen das Gold nach dieser Methode zu extrahiren, liessen trotz wiederholter abwechselnder Behandlung der Erzpost mit Chlorgas und Kochsalzlösung, letztere zur Extraction des gebildeten Chlorsilbers, nur eine Ausbeute von 85 Proc. des wirklichen Gehaltes des Erzes an güldisch Silber, im Durchschnitt bloss 92 Proc. des Goldgehaltes zu.

Aufsuchung von Spuren von Gold. Skey gibt hiezu das folgende Verfahren an: Man röstet zuerst die Probesubstanz todt, schüttelt sie dann mit einer alkoholischen Jodlösung, lässt absetzen, und die geklärte Lösung von Streifen schwedischen Filtrirpapiers aufsaugen, die man trocknet und verascht. Diese Asche ist bei einem Goldgehalt purpurfarben, und die Farbe wird von Brom rasch aufgenommen. Man kann das Erz auch mit Bromwasser behandeln, filtriren, das Filtrat eindampfen und Zinnchlorür zusetzen, wo sich das Gold dann an der purpurrothen Färbung der Lösung, welche je nach dem Gehalt des Zinnsalzes an Oxyd auch mehr weniger bräunlich ist, zu erkennen gibt.

Sonstige Probirverfahren. Goldprobe durch Farbenvergleichung[1]). Eine solche wurde von Goldschmidt angegeben, sie wird hauptsächlich für die quantitative Löthrohrprobe empfohlen, und kann eventuell als Vorprobe für die Scheidung des Goldes vom Silber, d. i. zur Bestimmung des zur Scheidung nöthigen Quartirsilbers dienen. Das Nähere über diese Probe findet sich in der citirten Quelle.

Verwaschungsprobe. Es handelt sich manchmal um die Bestimmung, ob irgend ein goldführendes Material verhüttungswürdig ist, oder um die beiläufige Ermittelung, wie viel Mühlgold, d. i. freies gediegenes Gold, darin enthalten ist, welches durch Extraction mittelst Quecksilber in Goldmühlen vor der eigentlichen Verhüttung des noch vererztes Gold enthaltenden Rückstandes gewonnen wird. Diese Verwaschungsproben sind selten in Anwendung; sie werden auf einem recht glatten, nöthigenfalls polirten oder lackirten Sichertrog vorgenommen, und müssen Probesubstanzen, die das Gold vererzt enthalten, vorher geröstet werden, um das Gold in metallischen Zustand zu überführen.

Auf den gegenwärtig aufgelassenen Bergwerken zu Bökstein und Rauris[2]) im Salzburgischen wurde in dieser Weise das Ausbringen an Mühlgold bei der Aufbereitung controlirt, indem man mit Hilfe eines durch die Erfahrung bestimmten Coëfficienten den wahren Mühlgoldgehalt aus den Resultaten der Sicherprobe berechnete.

In Siebenbürgen und Ungarn[3]) werden 100 Loth altes Civilgewicht auf dem Scheidetroge sorgfältig ausgezogen, aus der ausge-

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 17, S. 142.
[2]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen, 1853, S. 288.
[3]) Berg- und Hüttenmännisches Jahrb. Bd. 11, S. 224.

zogenen Goldspitze mit Hilfe eines aus einem mit Wasser gefüllten Horn aufgegossenen Wasserstrahls ein $^1/_6$ Linie = 0,34 mm breiter Streifen gebildet, und aus der Länge desselben der Goldinhalt pro 1000 Wiener Centner Pochgänge berechnet, indem eine Linie = 2,08 mm einem Lothe Mühlgold entsprechend angenommen wird, welche Ziffern sich aus einer grossen Reihe von vergleichenden Versuchen ergaben. Zur Beurtheilung dieser Linien dient ein Schema; die Länge des Streifens wird mit dem Zirkel abgemessen.

In geübter Hand lässt sich in dieser Art der Mühlgoldgehalt mit ziemlicher Sicherheit ermitteln; in einer $10^1/_2$ stündigen Schicht kann der geübte Goldzieher 8 Proben ausführen.

Der niederungarische Scheidetrog wird aus einem Ahornstück angefertigt, dessen glatte Innenfläche dadurch hergestellt wird, dass man sie mit Schwefelsäure übertüncht, kurze Zeit etwas verkohlen lässt, und dann mit Bimssteinpulver abzieht.

Die grösste Schwierigkeit macht das Ziehen eines guten Goldspitzes (Köpfels) auf dem Scheidetrog, und erfordert diese Arbeit eigene, nicht zu beschreibende Kunstgriffe; doch kommen die so gezogenen Proben den bei dem Anquicken im Grossen erreichten Resultaten sehr nahe.

Untersuchung des Goldes.

Gold, Silber und Kupfer können in folgender Weise geschieden und bestimmt werden: 0,5 bis höchstens 1 g (bei goldarmen Legirungen) werden in Königswasser in der Kälte gelöst, und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen; man filtrirt das Chlorsilber ab, fällt das Gold im Filtrat durch Eisenvitriol, lässt absetzen, filtrirt ebenfalls ab, und bestimmt das Kupfer im Filtrat nach Zusatz von Natriumcarbonat bis zu nur mehr schwach saurer Reaction und Fällung mit Aetzkali, wie bei Silber angegeben wurde. Die Niederschläge von Chlorsilber und Gold werden getrocknet, die Filter verascht, und die Rückstände mit Blei abgetrieben.

Annähernd bestimmt man das Verhältniss, in welchem diese drei Metalle in der Legirung vorhanden sind, bei der Ansiedeprobe; der bei dem Ansieden der abgewogenen Legur entstehende Verlust entspricht nahe zu dem Kupfer, das Gold wird nach erfolgter Scheidung gewogen, und das Silber aus der Differenz gegen das Gewicht der abgetriebenen Goldsilberlegur vor der Scheidung gefunden.

Unterscheidung echten Goldes und goldähnlicher Legirungen. Ganz dünne Vergoldungen auf Metall, Holz, Papier etc. erkennt man, indem man einen Handschuh anzieht, und einen Tropfen Quecksilber auf die zu untersuchende Stelle verreibt; entsteht in Folge von Amalgambildung ein silberweisser Fleck, so ist die Vergoldung echt, da auf unechtem Gold dadurch keine Farbenveränderung hervorgebracht

wird. Zur Bestätigung dieser Untersuchung bringt man einen Tropfen Quecksilbernitrat auf die metallische Fläche, wo sich keine Veränderung zeigt, wenn das Gold echt ist, dagegen unechtes Gold sogleich oder sehr bald beim Wegwischen des Tropfens dort einen silberähnlichen Fleck behält, wo der Tropfen aufgelegt wurde.

Barral gibt auch ein Verfahren an, die Feuervergoldung von der galvanischen Vergoldung zu unterscheiden, wobei aber leider der zu prüfende Gegenstand oder ein Theil desselben verloren geht; man löst nämlich das zu prüfende Object in nicht stark verdünnter Salpetersäure, wodurch das vergoldete Metall gelöst wird, der Goldbelag aber in dünnen Blättchen sich abscheidet. Von der galvanischen oder sonst auf nassem Wege erzeugten Vergoldung sind diese Blättchen auf der Ober- und Unterseite gleich goldfarbig, dagegen die von der Feuervergoldung herrührenden auf der Unterseite dunkler und braunmatt. Die ersteren erscheinen gegen das Licht gehalten dicht, die von der Feuervergoldung stammenden fein durchlöchert.

Guyot[1]) verwendet eine Lösung von Chlorgold zur Unterscheidung echten Goldes von unechten Legirungen, oder eine Lösung von Silbernitrat, von welchen erstere einen braunen, letztere einen grauen Flecken auf Legirungen unedler Metalle hervorbringt, während beide auf reines Gold nicht einwirken.

---

[1]) Le chimiste, Bd. 4, S. 140. Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 9, S. 516.

Blei.

Für das Probiren auf Blei auf trockenem Wege standen früher mehrere Methoden in Anwendung, welche jedoch, weil sie schwieriger durchzuführen waren und häufig ungenauere Resultate gaben, einigen wenigen gewichen sind, welche in dem Folgenden angegeben werden. Bleiproben auf nassem Wege haben aus gleichem Grunde noch keinen Eingang gefunden.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen sind:

A. Erze. 1) Geschwefelte Verbindungen. a) Das weitaus am meisten vorkommende Bleierz und auch die am öftesten zur Untersuchung gelangende Probesubstanz ist der Bleiglanz, Galenit (PbS) mit 86,5 Procent Blei in reinem Zustande. Der Bleiglanz ist sehr selten rein von Silber und rührt dieses von in dem Bleiglanz eingelagerten Silbererzen her. Er ist feinkörnig bis dicht, mild, bleigrau, metallglänzend, der Strich schwarzgrau; Härte 2,5, specif. Gew. 7,4 bis 7,6. Im Kolben decrepitirt derselbe, in einer offenen Glasröhre erhitzt gibt er Schwefeldioxyd ab und bei starkem Erhitzen ein weisses Sublimat von Bleisulfat; auf Kohle schmilzt er, nachdem aller Schwefel verflüchtigt ist, zu einem dehnbaren Korne, das aber bei Gegenwart von Antimon spröde wird. Die Kohle wird zugleich nahe um das Korn von Bleioxyd gelb beschlagen, welcher Beschlag bei Gegenwart von Antimon dunkler ist; in der Hitze erscheint der Bleibeschlag dunkler gelb, bei dem Erkalten lichter.

b) Der Steinmannit, Boulangerit, Bournonit und Jamesonit kommen seltener vor, sie enthalten 42 bis 58 Proc. Blei, alle auch Antimon und schmelzen vor dem Löthrohr auf Kohle unter Entwickelung von Antimondämpfen und Schwefeldioxyd, beschlagen die Kohle gelb von Bleioxyd und hinterlassen auf der Kohle Blei, zum Theil nach Entfernung des Bleies durch Soda Kupfer (Bournonit).

2) Salze. a) Weissbleierz, Cerussit ($PbCO_3$), in reinem Zustande mit 77,5 Proc. Blei; er findet sich häufiger in grösseren Mengen und gelangt auch öfter zur Untersuchung. Auch dieser ist nicht selten, obwohl wenig silberhaltend; er ist farblos, weiss oder grau, manchmal gefärbt, selbst schwarz, ist diamantglänzend, kommt aber auch feinkörnig und erdig vor. Seine Härte ist 3,0 bis 3,5, das specif. Gew. 6,4 bis 6,6.

Im Kolben erhitzt gibt er seine Kohlensäure ab und färbt sich gelb, auf Kohle wird er leicht reducirt.

b) Leadhillit ($3PbCO_3 + PbSO_4$), mit 80,8 Proc. Bleioxyd.

c) Anglesit, Bleivitriol ($PbSO_4$), mit 73,6 Proc. Bleioxyd.

d) Pyromorfit, Grün- und Braunbleierz ($3Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$), mit 69,5 bis 76,2 Proc. Blei, grün und braun, fettglänzend, Härte 3,5 bis 4,0, specif. Gew. 6,9 bis 7, häufiger als die beiden vorhergehenden. Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt er leicht zu einem krystallinischen Korne und beschlägt die Kohle weiss (von Chlorblei); das Korn ist Bleiphosphat. Ist aber ein Theil der Phosphorsäure durch Arsensäure ersetzt, so wird aus letzterem das Blei reducirt und es scheidet sich metallisches Blei neben dem Bleiphosphat ab.

e) Wulfenit, Gelbbleierz ($PbMoO_4$), mit 57 Proc. Blei, farblos bis gelb, fettglänzend, Härte 3,0, specif. Gew. 6,3 bis 6,9. Vor dem Löthrohr verknistert er heftig, auf Kohle schmilzt er leicht und hinterlässt Blei, mit Phosphorsalz gibt er ein gelbgrünes Glas.

f) Vanadinit ($3Pb_3V_2O_8 + PbCl_2$), dann

g) Krokoit, Rothbleierz ($PbCrO_4$) und

h) Scheelbleierz, Stolzit ($PbWO_4$) kommen selten vor.

Mit Borax sind die Bleioxyde in der äusseren Löthrohrflamme leicht zu klaren, gelben Gläsern auflöslich, die bei dem Abkühlen farblos werden; in der Reductionsflamme auf Kohle wird das Glas anfangs trübe, dann aber unter Ausscheidung metallischen Bleies klar. Mit Soda löst sich Bleioxyd in der äusseren Flamme leicht zu einem klaren Glase, das beim Abkühlen gelblich und undurchsichtig wird, auf Kohle mit Soda wird es in der inneren Flamme sogleich reducirt und beschlägt die Kohle gelb. Die Boraxperle von Vanadinit wird in der Reductionsflamme behandelt nach dem Erkalten grün, die gleiche Perle von Scheelit grau und undurchsichtig, die von Scheelit mit Phosphorsalz wird bei längerem Blasen in der inneren Flamme grünblau und undurchsichtig. Die Boraxperle von Krokoit ist in der Oxydationsflamme heiss gelb, kalt grün, in der inneren Flamme dunkler.

B. Hüttenproducte, hauptsächlich Glätte, schwarze Glätte, Abstrich, Bleistein, Herd, dann Schlacken, Geschur, Gekrätz und Handelsbleie.

Bleiproben auf trockenem Wege.

Dieselben sind Niederschlagsproben, und werden entweder unter Zuschlag von Reductions- und Flussmitteln und Eisen in Tutten, oder bloss mit Fluss- und Reductionsmitteln in eisernen Tiegeln oder Schalen vorgenommen.

Niederschlagsproben. Bleiprobe mit schwarzem Fluss und Eisen. Diese ist eine sehr häufig angewendete Probirmethode. Sie wird in Tutten folgends ausgeführt: Man stellt zunächst einen stärkeren Eisendraht von etwa 3 cm Länge in die Tuttenspur und gibt darauf 5 g der zu untersuchenden geschwefelten Substanz, schüttet darüber 15 g schwarzen Fluss, gibt basischen Gangarten noch 2 bis 3 g Borax oder Glas zu, bedeckt stark mit Kochsalz und legt ein Stückchen Holzkohle auf; man schliesst dann die Tutte mit einem Deckel (abgeschlagenem Fuss schon gebrauchter Tutten), lutirt, setzt sie auf den Untersatz und trägt sie in den Windofen ein. Man erhitzt die Proben $^3/_4$ bis 1 Stunde lang, indem man die Kohlen von oben anzündet, lässt dann erkalten und schlägt die Tutte auf; man findet an dem zum Theil unversehrt gebliebenen Eisendrahtstück einen Bleiregulus, welchen man durch Aushämmern von dem Eisendraht trennt, reinputzt, zusammenrollt und wägt. Die Auswage geschieht von 1 zu 1 Proc., und werden gewöhnlich nur ganze Procente in den Probenschein eingesetzt, doch wird auf einigen Bleihütten der Bleigehalt auch nur von 5 zu 5 Proc. angegeben.

Man kann das Probengut mit dem schwarzen Fluss auch in einer Reibschale oder Mengkapsel zusammenmengen, und dann erst in die Tutte bringen, was jedoch für das Probenresultat nach meinen Erfahrungen ohne Einfluss ist.

Bei dieser Probe wird der Bleiglanz zunächst zum grösseren Theil von dem Kaliumcarbonat des schwarzen Flusses zerlegt:

$$7\,PbS + 4\,K_2CO_3 = 4\,Pb + 3\,(K_2PbS_2) + K_2SO_4 + 4\,CO_2.$$

Das Eisen wirkt erst in zweiter Linie zerlegend auf das neu gebildete Sulfosalz, indem:

$$3\,(K_2PbS_2) + 3\,Fe = 3\,Pb + 3\,(K_2FeS_2).$$

Damit für jeden Fall eine genügende Menge Eisen zur Zersetzung vorhanden sei, wird stets ein grösseres Gewicht davon, als sich zur Zersetzung des Schwefelbleies berechnen würde, in Form eines 3 bis 4 mm starken Eisendrahtes zugeschlagen; man erhält bei gut gerathenen Proben nur einen Bleikönig, nicht mehrere am Drahte haftende Körnchen, welche auf ungenügende Temperatur bei dem Schmelzen deuten, die Schlacke ist schwarz und gleichförmig dicht oder feinkörnig, die erkaltete geschmolzene Masse zeigt eine concave Oberfläche, und ober dem Bleikönige befindet sich eine Lechschicht, das Schwefeleisen.

Probe und Gegenprobe sollen höchstens um 2 bis 3 Proc. differiren, und werden bedeutendere Silbergehalte der Bleie von dem Gewicht des Königs in Abzug gebracht, obwohl sich das Silber nur zum Theil in dem Blei, zum Theil auch in dem darüber befindlichen Lech ansammelt. Bei Gegenwart von Antimon wird zwar auch dieses mit dem Blei reducirt und mit dem Blei als solches verwogen, man pflegt jedoch deshalb keine

Correcturen vorzunehmen, weil ein Antimongehalt der Erze in den Hartbleien gewonnen und dem entsprechend verwerthet wird.

Auf der Pribramer Hütte sind die folgenden Ausgleichsdifferenzen gestattet:

bei einem Erzgehalt von 0 bis 50 Proc. 2 Proc. Blei
„ „ „ „ 50 „ — „ zum höchsten Halt 3 „ „

Man beschickt daselbst den Bleiglanz (5 g) mit 0,5 g rohen Weinsteins, 1,5 g Boraxglas, 12 g schwarzen Flusses nebst Eisendraht und verfährt bei Anstellung der Proben folgends[1]): Man streut auf den Boden der Tutte den Weinstein, stellt darauf den Eisendraht in die Tuttenspur, gibt darüber die Probesubstanz mit dem schwarzen Fluss und bedeckt mit Kochsalz. Die Proben werden in den schwachglühenden Steinkohlenwindofen eingesetzt, wobei der Rost nicht hoch mit bereits abgeflammten Steinkohlen bedeckt ist; in dieser Temperatur wird der Ofen 20 bis 25 Minuten erhalten, während welcher Zeit das Probirgut unter Aufblähen niedersinkt, und gewöhnlich schon in vollständigem Fluss ist. Die Temperatur darf hiebei nicht erhöht werden, da die Proben sonst übersteigen; zu hohe Temperatur wird durch Wegnehmen des Vorsetzsteins herabgedrückt, und wenn die Hitze zu gering ist, wird auf den Rost Kohle in Nussgrösse aufgeworfen, welche sich schnell entzündet und die Temperatur im Ofen wieder erhöht. Wenn die Proben niedergegangen sind, wird wieder nachgeschürt, worauf die Proben kochen, d. h. es tritt starke Gasentwickelung ein, was 20 bis 25 Minuten dauert; wenn diese aufgehört hat, feuert man noch acht Minuten und nimmt die Tutten heraus.

Um bei strengflüssigen, viel Erden und Zinkblende haltenden Erzen ein Hängenbleiben von Erztheilchen, welche von der Kochsalzdecke nicht mehr herabgespült werden, zu verhüten, wird auf den schwarzen Fluss 0,5 g Salpeter und auf diesen erst die Kochsalzdecke gegeben.

Zu Freiberg wird folgends verfahren: Auf den Boden der Bleitutte gibt man 100 Pfd. (3,75 g) Erz, hierauf den Eisendraht, dann 250 bis 300 Pfd. eines Gemenges von Pottasche mit 15 bis 20 Proc. Mehl, darüber 30 bis 40 Pfd. Boraxglas oder bei basischen Gangarten 60 bis 70 Pfd. Glas und endlich eine etwa 5 mm starke Kochsalzdecke. Die Tutten werden $^3/_4$ bis 1 Stunde im Windofen erhitzt, dann herausgenommen, erkalten gelassen, und die Bleikönige ausgeschlackt. Kupfergehalte bis 1 Proc. werden vernachlässigt, mehr Kupfer aber durch Garmachen oder mittelst der schwedischen Kupferprobe bestimmt und in Abzug gebracht.

Bleiprobe in eisernen Tiegeln mit Reductionsmitteln. Belgische Probe. Dieselbe wird folgends ausgeführt: Man bringt 10 bis 50 g Bleiglanz mit schwarzem Fluss und Borax gemengt in einen Tiegel aus Schmiedeeisen, bedeckt mit Kochsalz, lutirt und setzt mehrere

[1]) Rittinger's Erfahrungen, 1857, S. 33.

Proben in den Windofen ein; die geschmolzenen Massen werden in Ingusse gegossen und die von dem erkalteten Bleikönig getrennte Schlacke in demselben Tiegel bei Zusatz von Pottasche mit der bei dem Ausgiessen darin verbliebenen Schlacke nochmal umgeschmolzen, dann abermals ausgegossen, und da bei diesem zweiten Umschmelzen noch ein zweiter kleiner König erfolgt, werden beide zusammen geplättet und ausgewogen.

Diese Probe ist auf vielen Hütten in England, dann in Belgien, in der Eifel und in Tarnowitz (hier ohne Borax, bloss schwarzer Fluss) in Uebung, und erzielt man in dieser Weise ein dem wirklichen Bleigehalt sehr nahe kommendes Ausbringen; die Tiegel halten bis 20 Schmelzungen aus, kommen aber pro Stück auf 3 Mark zu stehen.

In England ist nach Percy das folgende Verfahren üblich: Man beschickt je 30 g reiche, von Gangart

	möglichst freie Erze	und ärmere Erze
mit Soda	21 g	21 g
„ Borax	—	9 „
„ Weinstein . . .	3 „	3 „

Das Erzpulver wird mit $^3/_4$ bis $^4/_5$ der Flussmasse in einer Mengkapsel gemischt, die Mischung in den vorderen Theil derselben, der Rest dahinter gebracht, und in den vorher im Ofen zum Glühen gebrachten Tiegel geschüttet, worauf man denselben binnen 5 Minuten bis zur Rothgluth erhitzt; die bis dahin geschmolzene Masse wird mit einem eisernen Spatel gerührt, und an den Tiegelwänden haftende Metalltheilchen abgestossen, noch einige Minuten geschmolzen, der Tiegel dann ausgehoben, etwas abkühlen gelassen und in einen Inguss entleert. Die ganze Schmelzung dauert 15 Minuten; die Schlacken werden, wenn sie unrein sind, unter Zusatz von 1 bis 2 g Soda und 0,5 g Weinstein nochmal umgeschmolzen.

Zu Tarnowitz werden 50 g Erz mit schwarzem Fluss, Borax und Kochsalzdecke in schmiedeisernen Tiegeln im Windofen geschmolzen, und differiren so angestellte Proben nicht über 2 Proc., während bei Proben mit schwarzem Fluss und Eisen 4 Proc. Differenz tolerirt werden.

Bleiproben in schmiedeeisernen Schalen ohne Zuschläge. Diese Probe ist nur für die reinsten Erze anwendbar, wie sie in England in Flammöfen zur Verhüttung gelangen; die Schalen haben Schnauze und Stiel und werden mit einem Deckel von Eisen bedeckt. Diese Proben beanspruchen die geringste Zeit; die Schlacke wird ebenfalls nochmal umgeschmolzen, indem man sie bei dem Ausgiessen des Bleies mit einem hölzernen Stäbchen zurückhält.

Nach Percy werden gewöhnlich 300 g Erz in die rothglühend gemachte Schale eingetragen, der Deckel aufgesetzt, zwei Minuten lang die Schale in ein Gebläsefeuer gebracht, und dann auf einem eisernen Ring als Unterlage abkühlen gelassen; wenn das Lech erstarrt ist, wird das

Blei in einen Giessbuckel gegossen, die Schale aber wieder bedeckt und in ein verstärktes Feuer gegeben, wobei man alles aus der Schale in die Mitte zu bringen sucht, und schliesslich in einen Inguss ausgiesst. Man wägt dann die beiden so erhaltenen Bleikönige; beide Schmelzungen erfordern bloss 5 bis 6 Minuten Zeit, aber das Ausbringen ist bei dieser Probirmethode geringer, weshalb dieselbe gegenwärtig bereits nicht mehr in Gebrauch stehen dürfte.

Nach Untersuchungen von Percy sinkt das Ausbringen bei steigendem Kalkgehalt der Erze, wenn nicht gleichzeitig genug Kieselerde zur Verschlackung des Kalks zugegen ist, und ebenso, wenn zu viel Kieselerde anwesend ist, die nicht durch vorhandene Basen gebunden werden kann, zu welchen ungünstigen Resultaten indess der Flüssigkeitszustand der Masse und die zur Schmelzung erforderliche Zeit, also die Bleiverflüchtigung wesentlich beigetragen haben.

Bleiprobe mit Cyankalium und Blutlaugensalz von Levol[1]). Man mengt 100 Gewichtstheile Bleiglanz mit 100 Gewichtstheilen entwässertem Ferrocyankalium und 50 Gewichtstheilen Cyankalium, und schmilzt ein; die äusserst kräftige entschwefelnde Wirkung des Cyankaliums, und das in dem geschmolzenen Blutlaugensalz in sehr feiner Form vertheilte Eisen gestatten das möglichst höchste Bleiausbringen, doch nimmt nach Kupferschläger[2]) das Blei etwas Eisen aus dem Blutlaugensalze auf, wodurch das hohe Ausbringen sich erklärt. Diese Probe ist ebenfalls nur für die reinsten Bleiglanze anwendbar, und für im Grossen in Massen abzuführende Proben etwas kostspielig. Nach Radisson[3]) werden reiche 70 Proc. Blei haltende Glanze in Mengen von 10 g mit 15 g eines Gemenges von 100 Theilen Blutlaugensalz und 50 Theilen Cyankalium geschmolzen und etwas Soda zugegeben; man erhält so stets ein gutes Ausbringen, aber die geschmolzenen Massen gehen in dem Tiegel leicht über, wenn man die Hitze nicht gehörig überwacht. Das Cyankalium (Ferrocyankalium) wirkt schon bei niedrigerer Temperatur (Rothgluth) sehr kräftig reducirend.

Die Röstreductionsprobe. Dieselbe gibt ungenaue Resultate und ist für solche Erze in Anwendung, welche viel fremde Schwefelmetalle mit sich führen; sie besteht in einem vorherigen Abrösten des Probirguts und nachherigem reducirenden Schmelzen mit schwarzem Fluss, Borax und Glas. Es ist aber hier ein Eisenzuschlag nicht zu entbehren, weil man bei dem sorgfältigsten Rösten nicht im Stande ist, das Schwefelblei vollständig in Oxyd umzuwandeln, sondern immer ein Theil als Sulfat erhalten wird, der durch die Kohle des schwarzen Flusses zwar zu Schwefelblei, aber durch den Alkaligehalt desselben nie vollständig zu Metall reducirt wird, weshalb diese Haltsbestimmungen stets zu niedrig aus-

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1856, S. 319.
[2]) Ebenda, 1861, S. 170.
[3]) Bulletin de la société de l'industrie miner. Tom. 10, liv. 4, p. 506.

fallen. Auf den Unterharzer Hütten war diese Probe früher in Uebung, gegenwärtig ist sie aber der Schwefelsäureprobe gewichen.

Bleiprobe für Schlacken. Um Schlacken auf Blei zu probiren, werden grössere Mengen davon eingewogen, und mit schwarzem Fluss und Eisen in Tutten unter Zuschlag von etwas mehr Borax zur Verflüssigung binnen einer Stunde oder etwas mehr Zeit bei heller Rothgluth geschmolzen, das Blei vom Eisendraht abgeplättet und dann verwogen. Ein Eisendraht muss beigegeben werden, weil die Schlacken stets etwas Schwefelblei mechanisch eingeschlossen enthalten.

Zu Pribram mengt man 10 g Schlacke mit 20 g schwarzem Fluss, 2 g Mehl, 2 g rohem Weinstein und 5 g Boraxglas, schüttet das Gemenge über den in die Tuttenspur eingestellten Eisendraht, bedeckt mit Kochsalz, lutirt die Tutte und schmilzt.

Andere sehr bleiarme Substanzen, wie Fluthafter, Sumpfmehle und dergleichen werden in Mengen von 100 g mit 100 bis 150 g Aetznatron und 150 bis 250 g calcinirter Soda gemengt, in einen hessischen Tiegel gebracht, und in das Gemenge ein hufeisenförmig gebogenes Eisenblech so eingesteckt, dass seine Schenkel den Boden berühren, die Krümmung aber aus dem Gemenge hervorragt. Man bedeckt noch mit Kochsalz, schmilzt in einem Windofen ein und bewegt das Blechstück so lange in der flüssigen Masse, bis sich nach dem Herausnehmen desselben keine Bleikügelchen mehr daran wahrnehmen lassen; nach dem Erkalten schlackt man aus und wägt den Bleikönig. Diese Probe ist sehr ungenau, und wird manchmal zur Ansammlung des Bleies eine gewogene Menge Silber zugegeben, die dann vom Gewicht des Bleiregulus in Abzug gebracht werden muss (Kerl).

Bleiprobe für oxydische Erze und Hüttenproducte. Dieselben werden bloss mit schwarzem Fluss reducirend, oder wenn sie schwer schmelzbare Erden mit sich führen, zur Verflüssigung derselben mit schwarzem Fluss und Borax reducirend solvirend verschmolzen.

Von oxydischen Erzen werden 5 g mit dem dreifachen Gewicht schwarzen Flusses, und bei Anwesenheit strengflüssiger Erden unter Zusatz von 5 g Boraxglas in Bleitutten etwa $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Ebenso wird Herd beschickt, nur nimmt man 7 bis 8 g Borax dazu.

Schwefelfreie Hüttenproducte, wie Abstrich, schwarze Glätte, grüne Glätte etc. werden zu 5 g eingewogen und bloss mit 15 g schwarzen Flusses beschickt, sind solche Producte schwefelhaltig, so gibt man 5 bis 10 Proc. Eisen hinzu.

Eine Kochsalzdecke darf bei keiner der hier zuletzt angeführten Proben fehlen.

Fehlerquellen der Bleiproben. Die Bleiproben auf trockenem Wege sind stets sehr ungenau, und haben die Differenzen ihren Grund darin, dass sowohl das Blei, noch mehr aber das Schwefelblei in höheren Temperaturen flüchtig sind, dass auch Blei zum Theil in die Schlacke, zum Theil in das sich bildende Loch überführt wird, welcher

letztere Umstand die bedeutendsten Verluste mit sich bringt, endlich dass leicht reducirbare Metalloxyde mit in das Blei übergehen, dasselbe verunreinigen, und man in diesem Fall zu hohe Resultate erhält. Auch wird durch die Gegenwart flüchtiger Metalle das Blei mehr zur Verflüchtigung disponirt, so dass im Allgemeinen die gefundenen Bleihälte stets zu niedrig ausfallen.

Gold und Platin gehen vollständig, Silber fast vollständig, Antimon zum grossen Theil, und auch Arsen zum Theil in das Blei über, je mehr Schwefel aber vorhanden ist, um so mehr werden Silber, Antimon und Kupfer mit der Schlacke und dem Lech entfernt; über $^1/_2$ Proc. betragende Silbergehalte werden in Abzug gebracht. Antimon, Arsen und Zink sind flüchtige Metalle, und mit ihnen wird auch ein Theil Blei verflüchtigt.

Die besten Bleiproben auf trockenem Wege sind die Probe mit schwarzem Fluss und Eisen und die Probe in schmiedeeisernen Tiegeln mit Flussmitteln; sie stehen auch am häufigsten mit verschiedenen unbedeutenden Modificationen im Gebrauche.

Combinirte Blei- und Silberprobe.

Diese Methode wurde schon gelegentlich der einzelnen Verfahrungsarten auf Silber zu probiren als nur in beschränktem Maasse anwendbar bezeichnet, und im Allgemeinen zur Vornahme nicht empfohlen; man erspart sich dabei eben nur das Eintränken, und kürzt, weil die Bleikönige klein sind, das Treiben ab, aber die Resultate sind doch nicht ganz verlässlich. Die Probe steht indess nach Radisson[1]) für das Probiren algierischer Bleierze in Anwendung, und wird demnach hier mitgetheilt. Für die einlösenden Hütten ist sie vortheilhaft.

12- bis 20 procentige, Sulfate und Carbonate von Blei enthaltende Erze werden in Mengen von 20 g mit 40 g schwarzem Fluss, 2 bis 3 g Kohlenstaub und einem Eisendraht oder etwas Eisenfeile beschickt, der bedeckte Tiegel bei fest geschlossenem Register des Windofens mitten in die glühenden Kohlen gesetzt, und $^1/_2$ Stunde lang geschmolzen; nach Aufhören des Aufschäumens wird das Register ganz geöffnet, der Tiegel mit Kohle bedeckt, 5 bis 10 Minuten starke Hitze gegeben, der Tiegel dann herausgenommen, einigemale aufgestossen und erkalten gelassen. Statt des schwarzen Flusses wird auch 40 g Soda, oder 15 g Soda und 15 g schwarzer Fluss angewendet.

Von armen geschwefelten Erzen werden 20 g mit 40 g schwarzem Fluss, dann 4 g Eisenfeile und 1 g Kohlenstaub beschickt.

Der Zusatz von Kohlenstaub bei beiden dieser Proben soll genau geregelt werden, weil er Einfluss auf das Ausbringen des Bleies und

[1]) Bulletin de la société de l'industrie miner. Tom 10, liv. 4, p. 506.

deshalb auch auf das Silberausbringen hat, da ein Ueberschuss von Kohle in Folge von Bleiverflüchtigung das Ausbringen herabdrückt; bei an Eisenoxyd reichem Erz wird weniger Eisen und Kohlenstaub zugeschlagen.

Dieselben Proben werden bei dem Probiren der oxydischen Erze zur Controle des Silberausbringens mit grösseren Mengen Probesubstanz, oder mit Zuschlag von Glätte und Kohlenstaub wiederholt.

Combinirte trockene und nasse Bleiprobe.

Diese Probe eignet sich besonders zur Untersuchung von Legirungen, und man erhält durch dieselbe bessere Resultate. Man digerirt 5 g der Probesubstanz mit Königswasser bis zur völligen Zersetzung, setzt dann Schwefelsäure zu, dampft damit zur Trockne, nimmt den Rückstand in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, filtrirt und wäscht gut aus. Das Filter sammt Inhalt legt man zwischen Fliesspapier, um das Wasser rascher auszuziehen, und trocknet es dann langsam in einem Porcellantiegel völlig, oder man verascht es auf einem Röstscherben in der Muffel bei nicht zu hoher Temperatur, um nichts zum Schmelzen zu bringen. Das Ausglühen des Niederschlags kann aber auch unmittelbar in derselben Tutte geschehen, in welcher die nachträgliche Schmelzung vorgenommen wird. Man bringt dann alles in eine Tutte, und schmilzt mit Eisen und schwarzem Fluss unter einer Kochsalzdecke ein. Gegenwart von Antimon macht auch diese Probe ungenau, und muss dasselbe für diesen eventuellen Fall aus einer Lösung in concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure erst mit Schwefelalkali extrahirt und der abfiltrirte ausgewaschene Rückstand kann erst wie oben angegeben behandelt werden, was jedoch die Probe schon umständlich macht. Diese Probe ist auf den Unterharzer Hütten als currente Betriebsprobe in Anwendung.

Man kann jedoch die Schmelzung in der Tutte ersparen, wenn man das das Bleisulfat enthaltende Filter trocknet, den Niederschlag dann vorsichtig ablöst, und das Filter in einem tarirten Porcellantiegel verascht; nach dem Auskühlen setzt man ganz wenig Salpetersäure zu, um das durch die Filterkohle reducirte Blei (Schwefelblei) zu lösen, gibt dann zwei bis drei Tropfen Schwefelsäure hinzu, dampft damit über dem Wasserbade zur Trockne, bringt dann in den Tiegel die Hauptmasse des Niederschlags, glüht anfangs schwach, später stärker, lässt erkalten und wägt. 100 Gewichtstheile Bleisulfat enthalten 68,32 Proc. Blei.

Proben auf nassem Wege. Gewichtsanalysen.

Ein Verfahren, Blei auf nassem Wege zu probiren, wurde von Storer[1]) angegeben, das sich auf die Ausfällung des Bleies in metallischem Zustande durch metallisches Zink gründet. Der Bleiglanz löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure leicht und schnell unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas, wenn metallisches Zink sich in der Flüssigkeit befindet, an welchem sich das Blei schwammförmig niederschlägt. Man bringt 2 bis 3 g des Bleiglanzes in fein gepulvertem Zustande in ein Becherglas, fügt ein Stück reines, bleifreies Zink hinzu, und übergiesst mit 100 bis 150 cbcm einer mit 4 Raumtheilen Wasser verdünnten, auf 50 bis 60° C. erwärmten Salzsäure, bedeckt das Glas, und stellt auf einen ganz mässig warmen Ort; unter zeitweiligem Umrühren mit einem Glasstab ist das Blei nach etwa 20 Minuten vollständig ausgefällt, die Lösung wird klar und es steigen keine Blasen von Schwefelwasserstoffgas mehr auf. Man decantirt jetzt ab, wäscht mit heissem Wasser, reibt das Blei von dem Zink ab, wäscht wieder und decantirt, bringt das Blei dann in ein tarirtes Gefäss, trocknet es und wägt.

Wittstein[2]) fand, dass dem gefällten Blei stets etwas unzersetzter Bleiglanz beigemengt sei; dieses habe ich nicht gefunden, wohl aber wird das Resultat dadurch beeinträchtigt, dass allenfalls bei dem Blei zurückbleibender, unlöslicher Rückstand nicht so gut von dem Blei abzuwaschen ist, weshalb Storer empfiehlt, das gewogene Blei in verdünnter Salpetersäure zu lösen, das Unlösliche abzufiltriren, gut auszuwaschen, zu trocknen, zu glühen und zu wägen, und dessen Gewicht von dem Gewicht des Bleies in Abzug zu bringen.

Aus demselben Grunde hat Mascazzini[3]) diese Probe dahin modificirt, das reducirte getrocknete Blei mit der $1^1/_2$- bis 2-fachen Menge Natronkali, 5 Thln. Boraxglas und 5 Thln. Stärke gemengt reducirend zu verschmelzen, und den erhaltenen Bleikönig zu wägen.

F. Mohr[4]) empfiehlt die Bestimmung des Bleies als Sulfat, weil das Wägen des getrockneten Bleies keine übereinstimmenden Resultate gibt und bei dem Schmelzen Verluste unvermeidlich sind, und schreibt das folgende Verfahren vor:

Man übergiesst die gewogene Menge Bleiglanz in einem Glas- oder Porcellangefäss mit gewöhnlicher reiner Salzsäure, bedeckt mit einem Uhrglase und kocht. Nach Ausscheidung des Chlorbleies und Sättigung der Säure damit fügt man erst ein Stückchen Zink zu, und erwärmt ge-

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 9, S. 514.
[2]) Ebenda, Bd. 11, S. 460.
[3]) Ebenda, Bd 10, S. 491.
[4]) Ebenda, Bd. 12, S. 142.

linde, bis die Flüssigkeit farblos und klar geworden ist, und sich keine Gasblasen mehr entwickeln; man wäscht und decantirt dann das Blei ab, löst unter Erhitzen in verdünnter Salpetersäure auf, verdünnt mit Wasser, kocht und fällt im stark verdünnten Filtrat mit viel Schwefelsäure. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten ohne vorheriges Abdampfen abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; doch kann man in der salpetersauren Lösung das Blei auch titrimetrisch bestimmen.

Bei Gegenwart unlöslicher Gangarten, hauptsächlich Kieselerde, welche nach meinen Erfahrungen in allen, auch in den reinsten Bleiglanzen, wenn auch in geringer Menge sich findet, muss die das Bleinitrat enthaltende Lösung vorher abfiltrirt werden, ehe man mit Schwefelsäure fällt, oder man hängt nach F. Mohr das Zink an einem Platindraht in die Flüssigkeit ein, wo sich das Blei an diesem frei von der unlöslichen Gangart abscheidet, worauf man erst löst und fällt.

Elektrolytische Bestimmung des Bleies nach A. Riche[1]). Dieses Metall wird als Bioxyd am positiven Pol abgeschieden; man hebt nach geschehener Ausfällung ohne den Strom zu unterbrechen, die Lösung mit einer Pipette aus und ersetzt sie durch Wasser, was man mehrmal wiederholt, oder man verdrängt die Lösung in bereits bekannter Weise, trocknet dann den vorher tarirten Tiegel bei 110° C. und wägt. Silber, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Aluminium, Magnesium und alkalische Erden nehmen keinen Einfluss auf diese Bestimmung. In Broncen, welche neben Kupfer und Zinn geringe Mengen Eisen, Zink und Blei enthalten, bestimmt man zuerst gleichzeitig das Kupfer und Blei in der salpetersauren Lösung, fällt dann in der verbleibenden Flüssigkeit das Eisen durch Ammoniak, und in dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat davon das Zink.

Volumetrische Bestimmung des Bleies.

Fällungsanalyse. Von den bekannten maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Bleies geben zwar einige brauchbare Resultate, es hat jedoch, weil die Ueberführung des Bleies in lösliche Form zu umständlich war, keine derselben Eingang in die hüttenmännische Praxis gefunden; da man aber nach dem Storer'schen Verfahren das Blei leicht als Nitrat in Lösung erhalten kann, so lässt es sich auch in einfacher Weise titrimetrisch bestimmen.

Bleibestimmung mit Kaliumsulfat. Dieselbe gründet sich auf die Ausfällung des Bleies durch eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Kali, und Erkennen der beendigten Präcipitation durch Betupfen mit Jodkaliumpapier[2]).

---

[1]) Comptes rendus, 23. Juillet, 1877. Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1878, S. 382. Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 17, S. 216.

[2]) F. Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, 4. Aufl., 1874, S. 460.

Darstellung der Kaliumsulfatlösung. Reines käufliches Kaliumsulfat wird in einem Mörser zerrieben und das Pulver in einer Porcellanschale abgeknistert; von diesem Pulver werden 8,711 g zu 1 Liter gelöst, wo dann 1 cbcm der Lösung 0,010357 g Blei entspricht.

Ausführung der Probe. Um der Löslichkeit des Bleisulfats in verdünnter Salpetersäure zu begegnen, ist es nothwendig, die freie Säure vor Beginn des Titrirens möglichst abzustumpfen; saure Bleilösungen können gar nicht ausgefällt werden.

Man bringt das von 2 g Probesubstanz durch Zink nach der Storer'schen Bleiprobe herrührende Blei mit Salpetersäure in Lösung, verdünnt dieselbe auf $^1/_4$ Liter, und nimmt davon 100 cbcm zur Maassanalyse; man setzt aus einer Bürette die Kaliumsulfatlösung so lange hinzu, bis ein mit einem Glasstab herausgehobener Tropfen auf dem Jodkaliumpapier keinen gelben Flecken von Jodblei mehr erzeugt. Nach jedem Zusatz des Reactivs muss absetzen gelassen werden, um mit dem Tropfen nichts von dem Niederschlage auf das Jodkaliumpapier zu bringen, weil auch Bleisulfat sich in Jodblei umsetzt. Aus dem Verbrauch von Kaliumsulfat berechnet man das Blei, und wiederholt diese Bestimmung zur Controle.

Bereitung des Jodkaliumpapiers. Das Jodkaliumpapier bereitet man durch Bestreichen von weissem Schreibpapier mit Jodkalium und etwas Natriumhyposulfit, und Trocknen desselben.

Da bloss das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt wird, sonst kein anderes Metalloxyd, so lässt sich diese Probe auch leicht für manche Bleilegirungen anwenden.

Untersuchung des Bleies.

Qualitative Prüfung. Das Blei ist am häufigsten durch Silber, Kupfer, Antimon, Arsen, Zink und Eisen verunreinigt. Diese Verunreinigungen werden folgends aufgesucht: Man löst das Blei in Salpetersäure auf; ein hiebei verbleibender, weisser Rückstand ist Antimon (in Lothen könnte derselbe auch Zinn sein, und wäre näher zu untersuchen). Die salpetersaure Lösung versetzt man mit Schwefelsäure im Ueberschuss, lässt absetzen, und filtrirt ab; gibt das Filtrat mit Salzsäure einen weisen, käsigen Niederschlag, so ist derselbe Chlorsilber, wird eine Probe des Filtrats blau, wenn sie mit Ammoniak übersättigt wird, so ist Kupfer vorhanden; zeigen sich in dieser Lösung braune Flocken, so rühren dieselben von Eisen her, und in letzterem Fall gibt das ursprüngliche Filtrat mit Ferrocyankalium versetzt einen blau gefärbten Niederschlag.

Zur Aufsuchung von Arsen wird in das von der Bleifällung verbliebene Filtrat Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis die Lösung deutlich danach riecht, der Niederschlag abfiltrirt, auf dem Filter mit warmem Schwefelnatrium behandelt, und das Filtrat davon mit verdünnter Salzsäure zersetzt; der Niederschlag wird abfiltrirt, in Königswasser gelöst,

stark eingeengt, verdünnt, mit Weinsäure und Ammon im Ueberschuss versetzt, und mit ammoniakalischer Magnesiamischung auf Arsen geprüft, dessen Anwesenheit ein weisses, krystallinisches Präcipitat von arsensaurer Ammonmagnesia anzeigt.

Zur Aufsuchung des Zinks fällt man eine andere Partie des ersten vom gefällten Blei herrührenden Filtrats mit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab, dampft stark ein, um allen überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen, versetzt mit so viel Ammoniak, dass das Eisen ausgefällt wird, dampft nöthigenfalls das Filtrat von diesem Eisenniederschlag nochmal ein, und prüft dann mit Schwefelammonium; ein weisser Niederschlag, der jetzt entsteht, ist Schwefelzink.

Je reiner die Bleie sind, um so mehr muss davon zur Untersuchung genommen werden.

Die Bestimmung des Silbers im Blei geschieht durch Cupellation; antimonreiche Bleie müssen wiederholt mit gekörntem Blei angesotten werden, bis ein weiches, hämmerbares Blei erfolgt, das endlich abgetrieben wird.

Bestimmung des Antimons im Blei. Eine sehr wichtige auf den Hütten dargestellte Bleiverbindung ist das Hartblei, welches zur Herstellung der Buchdruckerlettern dient; es besteht im Wesentlichen aus Blei und Antimon, manchmal geringere Mengen Kupfer und Wismuth enthaltend. Man digerirt die möglichst zerkleinte Legirung mit concentrirter Salpetersäure, bis das Antimon oxydirt ist, verdünnt mit etwas Wasser, übersättigt mit Ammoniak, und setzt einen Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium hinzu, in welchem sich das Schwefelantimon leicht löst. Man digerirt die Masse im Kolben längere Zeit, indem man zuletzt bis fast zum Kochen erhitzt, verkorkt dann den Kolben, lässt längere Zeit stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, welcher rein schwarz sein muss, während die darüber stehende Flussigkeit gelb ist. Ist beides nicht der Fall, so muss noch gelbes Schwefelammonium dazu gegeben nnd weiter digerirt werden. Nach dem Erkalten filtrirt man das Schwefelblei (Schwefelkupfer, Schwefelwismuth) ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und zersetzt das Filtrat unter Umrühren durch tropfenweises Zusetzen von Salzsäure bis zu schwach saurer Reaction der Flüssigkeit, bedeckt, und digerirt in sehr gelinder Wärme, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Nach dem Erkalten filtrirt man über ein bei 120° C. getrocknetes Filter, süsst den Niederschlag zuerst mit durch Salzsäure angesäuertem, dann mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei 120° C. bis zu constantem Gewicht.

Dieser Niederschlag auf dem Filter ist nicht reines Antimontrisulfid, er enthält meist noch Schwefel und Antimonpentasulfid beigemengt. Man bringt einen Theil davon in einen tarirten Platintiegel, wägt das wieder getrocknete Filter, um das Gewicht der im Tiegel befindlichen Menge zu erfahren, befeuchtet den Inhalt des Tiegels mit Salpetersäure von 1,3 specif. Gew., fügt dann eine grössere Menge Salpetersäure

von 1,5 specif. Gew. dazu, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase, erhitzt zuerst im Wasserbade, und später allmälig über der Lampe, indem man zuletzt glüht. Weisses antimonsaures Antimonoxyd bleibt zurück, aus dessen Gewicht man den Gehalt an Antimon berechnet, und auf das ganze Gewicht des Filterinhalts bezieht. 100 Gewichtstheile davon enthalten 79,22 Theile Antimon (Rammelsberg).

Das Filtriren des Schwefelantimons kann auch über Glaswolle in einem kleinen, sammt dem Glaswollfilter bei 120° C. getrockneten und gewogenen Glastrichter geschehen.

Methode von Streng[1]). Man löst die fein zertheilte Legur in einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure, worin sich dieselbe leicht und rasch löst; man fällt dann in der etwas verdünnten Lösung den grössten Theil des Bleies durch Schwefelsäure, filtrirt ab, und behandelt das Filtrat weiter, wie oben angegeben wurde.

Nach Varrentrapp[2]) sollen Bleiantimonlegirungen mit vorwaltendem Antimongehalt zuvor mit einer gewogenen Menge reinen Bleies zusammengeschmolzen werden, bevor man auf den Antimongehalt prüft.

Das Antimon wird sehr gut auch in der folgenden Weise bestimmt: Der mit zugleich ausgeschiedenem Schwefel verunreinigte Niederschlag von Schwefelantimon wird bei 120° C. getrocknet, gewogen, ein aliquoter Theil davon auf einem tarirten Porcellanschiffchen abgewogen, und dieses sammt Inhalt in ein Glasrohr geschoben, durch welches man unter gleichzeitigem Erhitzen desselben an der Stelle, wo sich das Schiffchen befindet, einen Strom von Kohlensäure hindurchleitet. Nach Vertreibung alles überschüssigen Schwefels ist der Inhalt des Schiffchens schwarzgrau geworden; man lässt im Kohlensäurestrom erkalten und wägt nun das Schiffchen wieder zurück. Der Rückstand im Schiffchen ist jetzt reines Antimontrisulfid, dessen Gewicht auf die ganze Menge des Niederschlags bezogen wird; 100 Gewichtstheile Dreifach-Schwefelantimon enthalten 71,47 Theile Antimonmetall.

Antimonbestimmung bei Gegenwart von Arsen. Die hier angegebenen Methoden setzen die Abwesenheit von Arsen (und Zinn) voraus; ist jedoch Arsen auch gegenwärtig, dann findet sich dasselbe mit dem Antimon in dem nach der Digestion mit Schwefelammonium erhaltenen Filtrat. Das Arsen wird nun zuerst folgends abgeschieden: Der durch Zersetzung des beide Metalle enthaltenden Filtrats durch Salzsäure erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf vom Filter in ein Becherglas gespült, und mit Königswasser in Lösung gebracht; diese Lösung wird möglichst eingeengt, dann Weinsäure zugesetzt, mit Chlorammonium und Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt, worauf man das Arsen durch ammoniakalische Magnesiamischung fällt; nach 24-stündigem Stehen der Flüssigkeit fil-

[1]) Dingler's Journal, Bd. 151, S. 389.
[2]) Ebenda, Bd. 158, S. 316.

trirt man über ein bei 100° C. getrocknetes Filter die arsensaure Ammonmagnesia ab, wäscht mit Ammoniak haltendem Wasser aus (auf 3 Thle. Wasser 1 Thl. Ammoniak) bis die ablaufenden Tropfen mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt nicht mehr opalisiren, trocknet wieder das Filter bei 100° C. und wägt. Das Ammonmagnesiumarseniat enthält 39,49 Proc. Arsen. In dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat fällt man das Antimon durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, und bestimmt aus dem Niederschlage das Antimon wie früher angegeben.

Bestimmung des Wismuths im Blei. Man löst die Legirung in Salpetersäure auf, fällt beide Metalle in der mässig verdünnten erwärmten Lösung mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss, gibt einige Tropfen Aetzammoniak hinzu, erwärmt gelinde, lässt dann erkalten und filtrirt. Die ausgewaschenen Carbonate von Blei und Wismuth löst man in Essigsäure, und stellt in die in eine verschliessbare Flasche gebrachte Lösung einen Stab von reinem Blei, indem man die Flasche so vollfüllt, dass das Blei nicht aus der Lösung herausragt, verschliesst die Flasche und lässt unter zeitweiligem Umschwenken 12 Stunden stehen. Das gefällte vom Blei abgespülte Wismuth wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, und aus dieser Lösung in gleicher Weise, wie oben angegeben, durch Ammoniumcarbonat gefällt, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, der Inhalt auf ein Uhrglas gebracht, das Filter für sich verascht, der Niederschlag dazu gebracht und gelinde geglüht, bis das Carbonat in Oxyd übergegangen ist. Dasselbe enthält 89,65 Proc. Wismuth. (Ullgreen.)

Bestimmung von Silber und Wismuth im Blei[1]). Man löst die Legirung in verdünnter Salpetersäure, fällt das Silber und Blei mit Salzsäure unter Zusatz von Weingeist, filtrirt, und fällt im Filtrat das Wismuth mit Ammoniumcarbonat, oder mit Blei. Das abfiltrirte Chlorblei und Chlorsilber wird getrocknet, eingetränkt, der Bleiregulus abgetrieben und das Silberkorn gewogen. (Patera.)

Soll auch das Blei bestimmt werden, so löst man eine andere gewogene Post ebenfalls in Salpetersäure, verdünnt stark, kocht, fällt mit viel Schwefelsäure, lässt absitzen, decantirt, filtrirt, wäscht, trocknet und glüht, und verfährt überhaupt mit dem Niederschlage, wie bei der „combinirten trockenen und nassen Bleiprobe“ angegeben wurde. Besser bestimmt man aber das Blei als Sulfat durch Gewichtsanalyse.

Analyse des Bleies. Fresenius hat im 8. Bd. seiner „Zeitschrift für analytische Chemie“ S. 118 eine Methode zur Analyse der Weichbleie und raffinirten Bleie angegeben; eine hievon etwas abweichende Methode von Hampe[2]) findet sich in der „Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preussischen Staate,“ Bd. 10, S. 125 mitgetheilt.

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 5, S. 226. Berggeist, 1866, Nr. 28.

[2]) Ebenda, Bd. 11, S. 215.

Zink.

Die gewöhnlich zu Untersuchungen gelangenden Materialien sind:

1) Erze. a. Smithsonit, edler Galmei, Zinkspath, ($ZnCO_3$), mit 52 Proc. Zink in reinem Zustande; er ist farblos oder lichtgrau, gelb oder braun gefärbt, glas- bis perlmutterglänzend, Härte 5, specif. Gew. 4,1 bis 4,5. Vor dem Löthrohr verliert er seine Kohlensäure, wird in der Hitze gelb, bei dem Erkalten wieder weiss, leuchtet stark beim Erhitzen und schmilzt nicht; in der Reductionsflamme auf Kohle wird metallisches Zink daraus reducirt, das sich aber sogleich verflüchtigt und als Oxyd die Kohle weiss beschlägt. Im Boraxglas ist er leicht zu einem heiss gelblichen, kalt klaren Glase löslich. Das geglühte Oxyd wird, wenn es mit Kobaltsolution befeuchtet und hierauf wieder geglüht wird, schön grün gefärbt. (Rinmann's Grün.)

b. Kieselgalmei, Kieselzinkspath, Calamin, ($Zn_2SiO_4 + 2H_2O$), mit 52,5 Proc. Zink, und Willemit, (Zn_2SiO_4), mit 58,1 Proc. Zink; farblos, weiss oder licht gefärbt, fettglänzend bis glasglänzend, Härte 5, beziehentlich 4,5, specif. Gew. 3,3 bis 3,5 und 4,1 bis 4,2. Der Calamin gibt im Kolben erhitzt Wasser, beide sind unschmelzbar vor dem Löthrohr; der Calamin färbt sich mit Kobaltsolution blau und nur an einzelnen Stellen grün.

c. Zinkblüthe, Hydrozinkit, ($Zn_3CO_5 + 2H_2O$), mit 57,1 Proc. Zink, kommt seltener vor.

d. Rothzinkerz, -Zinkit, (ZnO), mit 80,2 Proc. Zink; blutroth oder hyacinthroth, Strich pomeranzengelb, mit Diamantglanz, Härte 4 bis 4,5; specif. Gew. 5,4 bis 5,5. Auf Kohle mit Soda gibt dieses Erz einen Zinkbeschlag, mit Borax erhält man Manganreaction, da das Erz stets mit Manganoxyd und Eisenoxyd verunreinigt ist, weshalb die manganhaltige Boraxperle in der inneren Flamme behandelt noch Eisenreaction (bouteillengrün) gibt.

e) Zinkblende, Sphalerit, Wurtzit, (ZnS), mit 66,9 Proc. Zink, stets mehr oder weniger eisenhaltig, deshalb grün und gelb, meist braun bis schwarz; sie ist fett- und diamantglänzend, Härte 3,5 bis 4,0, specif. Gew. 3,9 bis 4,2. Vor dem Löthrohr decrepitirt sie heftig, in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, gibt sie Schwefeldioxyd ab und die so genügend erhitzte Probe ist dann stets lichter gefärbt, als die

ursprünglich verwendete; im Reductionsfeuer auf Kohle erhält man nach einiger Zeit einen Beschlag von Zinkoxyd, ohne dass die Probe schmilzt. Ist die Blende stärker Cadmium haltend, so zeigt sich ein rothbrauner Beschlag von Cadmiumoxyd vor dem weissen Beschlag des Zinkoxyds.

2) Hüttenproducte. Diese sind nicht selten Gegenstand der Einlösung und sehr häufig Objecte der Untersuchung auf Zink. Es gehören hieher:

a. Der Gichtschwamm von Eisenhohöfen.

b. Der Flugstaub, Gichtstaub von den Hütten, welche zinkische Erze auf andere Metalle verarbeiten.

c. Zinkische Ofenbrüche und Ansätze.

3) Legirungen.

4) Das Handelszink.

Zinkproben auf trockenem Wege.

Die Zinkproben auf trockenem Wege sind äusserst ungenau, und werden um so unrichtiger, je ärmer an Zink das Probematerial ist, weshalb sie nicht mehr angewendet werden.

Destillationsprobe auf metallisches Zink. 500 g zerkleintes Erz werden gebrannt oder geröstet, die Röstpost dann mit 80 bis 100 g Kokspulver und bei Untersuchung von Calamin noch mit 100 g Soda gemengt, das Gemenge in eine thönerne Retorte eingetragen und diese derart in einen Windofen eingesetzt, dass der Hals der Retorte aus dem Ofen ragt, an welchen man eine vorn offen bleibende, thönerne Röhre ansetzt, in welcher sich zum Theil das Zink ansammelt, zum Theil aber in dem Retortenhalse bleibt, und zeitweilig ausgekratzt werden muss. Entweichende, nicht condensirte Dämpfe von Zink verbrennen, wenn man sie am Ende der Röhre anzündet, mit grüner Flamme; man erhitzt die Retorte mehrere Stunden lang bis zur Weissgluth, und erhält längere Zeit in dieser Temperatur, da das Zinkoxyd nur bei Weissgluth reducirt wird, und wenn nach etwa 3 bis 4 Stunden das Rauchen an der Vorlage aufhört, wird weiter kein Feuer mehr gegeben, und die Retorte auskühlen gelassen. Man sammelt nun alles im Retortenhalse und der Vorlage zu Tropfen condensirte Zink durch Auskratzen, schmilzt dasselbe in einem Tiegel mit schwarzem Fluss unter einer Kochsalzdecke um, giesst in einen Inguss aus und wägt nach dem Erkalten den Regulus.

Man hat bei dieser Probe sehr grosse Verluste durch Entweichen von Zinkdämpfen mit den Verbrennungsgasen, und weitere Verluste in der Wiederoxydation des bereits reducirten, dampfförmig übergehenden Zinks durch die ebenfalls mit entweichende Kohlensäure; ein Zusammenkehren dieses Zinkstaubs, d. i. äusserst fein vertheilten metallischen Zinks mit Zinkoxyd, Lösen desselben in Salpetersäure, Filtriren, Abdampfen und

Glühen des Rückstands, Wägen desselben, und Berechnen des Zinkgehaltes (80,13 Zink in 100 Zinkoxyd) aus dem Gewicht, um hienach das Ausbringen zu reguliren, macht diese Probe nur langwieriger und umständlicher, ohne deshalb trotz des Mehrausbringens zu wesentlicher Genauigkeit beizutragen.

Messingprobe. Früherer Zeit hatte man den Zinkgehalt dadurch zu ermitteln gesucht, dass man das gebrannte oder geröstete Erz in kleineren Mengen mit einer gewogenen Menge Kupferspäne und etwas Kohlenstaub zuerst $^1/_2$ Stunde lang glühte, sodann $^1/_2$ Stunde schmolz, und aus dem Gewicht des ausgewogenen Messings nach Abzug des bekannten Gewichts Kupfer den Gehalt an Zink berechnete. Diese sogenannte Messingprobe diente eigentlich zur Ermittelung der Tauglichkeit eines Erzes zur Messingdarstellung (alte Methode der Messingfabrikation), und wurde das erhaltene Korn auf seine Farbe und Dehnbarkeit untersucht.

Je mehr flüchtige Metalle (Antimon, Arsen, Blei, Cadmium) das Zinkerz enthält, um so ungenauer fallen die Proberesultate aus.

Berthier[1]) hat eine indicirte Zinkprobe angegeben, welche auf der Verflüchtigung des Zinkes beruht, und mit kleinen Mengen, 2 bis 3 g, vorgenommen wird; diese Probe gibt etwas bessere Resultate, ist aber ebenfalls wohl nirgend in Anwendung.

Zinkproben auf nassem Wege. Volumetrische Proben.

Fällungsanalysen. Diese Proben geben für die Praxis befriedigende Resultate, und sind meist die folgenden Proben 1 und 2 in Anwendung.

1) **Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium nach Schaffner.** Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung als Schwefelzink durch eine Schwefelnatriumlösung von bekanntem Wirkungswerthe und Erkennung der Endreaction durch einen Indicator, von welchem mehrere vorgeschlagen wurden, aber bloss zwei davon haben sich in praxi erhalten und werden benutzt.

Ausführung der Probe. Man löst je nach der Reichhaltigkeit der Erze $^1/_2$ bis 1 g Probesubstanz in Königswasser, dampft zu viel freie Säure möglichst ab, verdünnt, neutralisirt mit Ammoniak und übersättigt mit einer Mischung von 1 Theil Ammoniumcarbonat mit 3 Theilen Aetzammoniak, worauf man noch $^1/_4$ Stunde warm stellt, filtrirt und mit Ammon haltendem Wasser gut auswäscht; ist der Niederschlag von Eisenoxydhydrat bedeutend, so muss er in Salzsäure nochmal gelöst und diese Lösung wieder wie die Erzlösung behandelt werden, da viel Zink-

---

[1]) Dessen „Metall. analyt. Chem." Deutsch von Kersten. 1836, II, S. 530. Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1862, S. 220 und 1864, S. 56.

oxyd von dem Eisenoxydhydrat mechanisch mitgerissen wird, welches noch extrahirt werden muss. Die Filtrate werden vereinigt und auf ein bestimmtes Volum, z. B. $^1/_4$ l, verdünnt und aufgemessen, dann pipettirt man 100 cbcm davon zur Probe ab, und setzt nun aus einer Bürette Schwefelnatriumlösung zu, deren Titre unter Anwendung desselben Indicators und Verwendung einer gleichen Flüssigkeitsmenge bestimmt wurde. So lange noch nach dem Umschütteln und Absetzenlassen bei neuerlichem Zusatz des Reactivs ein deutlicher Niederschlag entsteht, kann man anfangs in ganzen, später in halben Cubikcentimetern davon zusetzen, gegen das Ende der Ausfällung aber setzt man nur tropfenweise hinzu, indem man jedesmal den Kolben umschwenkt, absetzen lässt, einen Glasstab eintaucht und damit auf das Reactionspapier tupft. Es ist diese Probe demnach eine Tüpfelprobe, bloss bei Anwendung von Eisenhydroxyd wird die Probe ohne Tupfen zu Ende geführt.

Als solche Indicatoren wurden von Schaffner ursprünglich Eisenchlorid in Form von in der ammoniakalischen Lösung gebildeten Flocken von Ferrihydroxyd, von Streng mit Eisenchlorid getränkte, mit Platindraht beschwerte Papierstreifen, von Künzel Nickelchlorür[1]), von Deus Kobaltchlorür[2]), von C. Mohr Nitroprussidnatrium[3]), von F. Mohr eine alkalische Lösung von Bleitartrat[4]), von Schott Blei-Polpapier[5]) und von Fresenius[6]) mit Bleiacetat getränktes und dann mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat behandeltes Filtrirpapier in Vorschlag gebracht.

Beendigung der Probe mit Anwendung von Bleipapier. Man legt das Bleipapier auf eine Glasplatte so, dass noch ringsherum ein Rand von Glas hervorragt, darüber legt man ein Stück eben so grosses, trockenes Filtrirpapier, und tupft mit dem eingetauchten Glasstab auf das Deckpapier, indem man den Glasstab etwas andrückt; man hebt nach jedem Betupfen das Deckpapier vorsichtig etwas ab, um die Reaction auf dem darunterliegenden Bleipapier zu beobachten, und mit den vorher gemachten Tupfproben zu vergleichen, und sobald sich nach geschehener Betupfung ein brauner Ring auf dem Bleipapier zeigt, ist die Probe beendigt. Man wiederholt die Probe nunmehr, indem man zu einer neuen gleich grossen Partie Zinklösung um 1 cbcm der Schwefelnatriumlösung weniger, als das erste Mal, jedoch auf einmal zusetzt, und durch tropfenweises Zusetzen des Schwefelnatriums und Nehmen von Tupfproben die Probe zu Ende bringt. Diese Controle ist nicht ausser Acht zu lassen.

Beendigung der Probe mit Anwendung von Eisenhydroxyd. Für diese Methode behufs Erkennung des Reactionsendes empfiehlt sich

[1]) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 88, S. 486.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 9, S. 465.
[3]) Dingler's Journal, Bd. 148, S. 115.
[4]) Dessen „Lehrbuch der Titrirmethode" 2. Aufl., S. 377.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 10, S. 209.
[6]) Dessen „Anleitung zur quantitativen Analyse", 5. Aufl., S. 815.

nach Thum's [1]) Vorschlag 3 g Eisen in Königswasser zu lösen, die Lösung auf 100 cbcm zu verdünnen und hievon für jede Probe 1 bis 2 Tropfen in 1 cbcm unverdünntes Ammoniak fallen zu lassen. Jeder Tropfen des Eisenchlorids bildet in dem Ammoniak einen ringförmigen Klumpen von Eisenhydroxyd, welche man 1 Minute stehen lässt, damit sie ihre grösste Dichte erreichen, und dann in die zu prüfende Zinklösung bringt. Man titrirt nun mit Schwefelnatrium unter leichtem Umschwenken des Kolbens bis zu eintretender Bräunung der Eisenhydroxydflocken, indem man nach jedem Zusatz von Schwefelnatrium leicht umschwenkt und einige Minuten zuwartet. Das Schwefelnatrium muss zur Bräunung der Eisenhydroxydflocken eine gewisse Concentration besitzen, welche erst dann ihre Wirkung wahrnehmbar äussert, wenn der Gehalt an Schwefelnatrium 0,7 cbcm pro 100 cbcm beträgt, wo dann nach einigen Minuten die Eisenhydroxydflocken an den Rändern sich bräunen und diese Bräunung nach etlichen weiteren Minuten noch zunimmt, ohne dass sich das Eisen völlig schwärzt.

Es ist deshalb gut, nach dem Verfahren Thum's die Flüssigkeiten vor der Titration auf gleiche Volumina zu bringen und dies auch mit der Zinklösung für die Titrestellung des Schwefelnatriums zu thun, und zu dieser Bestimmung des Wirkungswerthes so viel der Zinklösung zu verwenden, dass dieselbe ungefähr eine der zu prüfenden Erzlösung nahezu gleiche Zinkmenge enthält. Hiedurch werden Fehler, die in der Verschiedenheit der Volumina bedingt sind, eliminirt, und Correctionen werden überflüssig, doch muss man stets bei der Titrestellung und Ausführung der Proben auf gleichen Farbenton der Bräunung des Eisenhydroxydes arbeiten. Je mehr Flüssigkeit man zum Titriren nimmt, um so mehr Schwefelnatrium ist zur Bräunung der Eisenoxydflocken nöthig, und wird deshalb auf den Hütten der Vieille Montagne die verbrauchte Schwefelnatriummenge für je 100 cbcm Flüssigkeit um 0,7 cbcm, wenn Eisenhydroxydflocken, und um 0,5 cbcm, wenn Eisenhydroxydpapier als Indicator verwendet wurde, vermindert in Rechnung genommen [2]).

Mit Beobachtung dieser Vorschriften lässt sich der Zinkgehalt bis auf 0,5 Proc. genau bestimmen.

Titrestellung des Schwefelnatriums. Die Darstellung des Schwefelnatriums wurde schon bei Beschreibung der Kupferprobe nach Pelouze angegeben. Man benutzt zur Titrestellung eine Zinklösung von bekanntem Zinkgehalt, die ammoniakalisch gemacht wurde, und von welcher man ein bestimmtes Volumen abpipettirt, so, dass der Zinkgehalt derselben nicht viel von dem zu erwartenden Gehalt der zu prüfenden Erzlösung differirt, bringt dasselbe auf ein der zu prüfenden Erzlösung nahezu gleiches Volumen, und verfährt sonst, wie bei der Probe selbst

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1876, S. 225.
[2]) Ebenda, 1876, S. 150.

angegeben wurde. Die Bestimmung des Titres ist behufs dessen Feststellung jedenfalls zu wiederholen.

Herstellung des Bleipapiers. Gutes, reines Filtrirpapier wird zuerst durch eine Lösung von Bleizucker gezogen, dann abtropfen gelassen, und wenn es halb trocken geworden, aber noch feucht ist, in eine Lösung von Ammoniumcarbonat getaucht, wo sich Bleicarbonat darauf niederschlägt. Man trocknet das Papier dann vollständig und schneidet daraus 5 cm breite und 10 cm lange Streifen, die man wohlverwahrt zum Gebrauche aufbewahrt.

Einfluss fremder Beimengungen auf die Probenresultate. Alle in Ammoniak, gleichgültig ob mit oder ohne Farbe, löslichen Metalle, welche durch Schwefelammonium ebenfalls gefällt werden, wirken nachtheilig auf die Probenresultate; diese Metalle sind: Arsen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen (Eisenoxydarseniat), Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer und Cadmium. Die Gegenwart von Kobalt, Nickel und Cadmium ist in den Zinkerzen nie in beachtenswerther Menge zu erwarten, und kann demnach vernachlässigt werden; das Kupfer und Arsen müssen vor der Zinkbestimmung entfernt werden, was man entweder durch genügend langes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Erzlösung bewerkstelligt, um alles Arsen als Trisulfid auszufällen, oder man kocht die saure Erzlösung erst mit wässeriger schwefliger Säure, um die Arsensäure zu reduciren, und leitet dann Schwefelwasserstoff ein. Ist kein Arsen, sondern bloss Kupfer gegenwärtig, und ist der Titre des Schwefelnatriums auch auf Kupfer bekannt, so kann die das Zink und Kupfer enthaltende ammoniakalische Lösung einmal nach der Methode von Pelouze zur Bestimmung des Kupfers titrirt, in einer anderen Probe aber der Gesammtverbrauch an Schwefelnatrium für Kupfer und Zink ermittelt werden, wo sich dann durch Vergleichung der beiden Verbrauchsmengen das Verbrauchsquantum für das Zink ergibt. Die Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff ist aber sicherer und führt zu genaueren Resultaten. Das Mangan kann nach Thum durch Zusatz von etwas Kaliumpermanganat zu der ammoniakalischen Zinklösung entfernt werden; nach Hampe bleibt das Mangan, wenn es in mässiger Menge vorhanden ist und die wiederholte Lösung des Eisenhydroxydniederschlages in Salpetersäure geschah, fast vollständig bei jenem als Oxyd zurück, weshalb diese Wiederlösung des zuerst erhaltenen Niederschlags stets in Salpetersäure vorzunehmen ist.

Stadler [1]) empfiehlt der mit Ammoniak übersättigten Erzlösung vor dem Filtriren einige Tropfen Natriumsulfat zuzusetzen, wodurch alles in Lösung übergegangene Blei und Mangan, sowie auch Kalk und Magnesia gefällt werden sollen und abfiltrirt werden können. Die oben angegebenen Trennungsmethoden sind aber besser anzuwenden und Erden nehmen keinen Einfluss auf die Resultate. War die Probesubstanz blei-

[1]) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 91, S. 318.

und silberhaltig, so werden diese beiden Metalle bei der Lösung und den nachfolgenden Fällungen abgeschieden.

2) Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium nach Galetti [1]). Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Zinks aus saurer Lösung durch Ferrocyankalium als Ferrocyanzink. Man wägt von dem Probengut 0,5 g, bei Erzen unter 25 Proc. Zinkgehalt aber 1 g ab, digerirt mit Königswasser, Zinkblende anfangs bloss mit Salpetersäure, und erhitzt so lange, bis alle Salpetersäure verjagt ist, verdünnt dann, übersättigt mit Ammoniak, kocht noch einige Minuten, und filtrirt das Eisenhydroxyd ab. Nach erfolgtem Auswaschen wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, und eine Lösung von Ferrocyankalium aus einer Bürette zugesetzt, welche man durch Lösen von 32,485 g krystallisirten, gelben Blutlaugensalzes in Wasser und Verdünnen auf 1 l erhält; von dieser Lösung entsprechen 100 cbcm genau 1 g Zink. Man titrirt bei 40° C., und schwenkt nach jedesmaligem Zusatz den Kolben, in welchem man arbeitet, gut um, wodurch sich der Niederschlag besser absetzt; die Endreaction wird durch das milchartige Aussehen bezeichnet, welches die Flüssigkeit annimmt, wenn die Normallösung sich in geringem Ueberschuss befindet.

Es wird empfohlen, zwei Versuche anzustellen, wovon die erste Probe als Vorprobe gilt; zu der zweiten Probe setzt man etwas weniger, als man das erste Mal gebraucht hat, jedoch auf einmal zu, und titrirt vorsichtig fertig. Die verbrauchten Cubikcentimeter des Reactivs geben, wenn dasselbe richtig bereitet ist, ebenso viel Hundertel Grammes Zink, d. i. bei einer Einwage von 1 g Probesubstanz unmittelbar die Procente an, doch muss der Sicherheit wegen der Titre jedenfalls auf eine Zinklösung von bekanntem Gehalt geprüft werden.

Besser verfährt man nach späteren Mittheilungen von Galetti, wenn man das Eisen als Acetat präcipitirt. Man versetzt die von Salpetersäure freie Erzlösung mit 10 cbcm Salzsäure, kocht zur Hälfte ein, verdünnt, fällt das Eisen mit Ammoniak in merklichem Ueberschuss, kocht wieder und setzt Essigsäure hinzu, bis der Niederschlag sich gelöst hat. Man schüttelt um, kocht etwa 2 Minuten, und setzt wieder Ammon zu, worauf man abfiltrirt, mit essigsaurem Natrium auswäscht und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure ganz schwach ansäuert, da jeder starke Ueberschuss von Essigsäure vermieden werden muss. (Siehe auch Galetti's Kupferbestimmung in gleicher Weise.)

Es wird ebenfalls empfohlen, bei der Titrestellung und der Probe mit gleichen Mengen Flüssigkeit, zusammen etwa $^1/_2$ l, und bei derselben Temperatur zu arbeiten. Bei Gegenwart von Bleiglanz im Erz muss das Blei vor Ausführung der Probe durch Schwefelsäure abgeschieden werden.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 4, S. 213; Bd. 8, S. 135 u. Bd. 14, S. 189.

Fahlberg [1]) benutzt zur Erkennung des Reactionsendes eine Uranlösung als Indicator (Uraneisencyanür ist braun und die Reaction sehr empfindlich), wodurch diese Probe ebenfalls mit einer Tüpfeloperation beendigt wird, indem man auf eine Porcellanplatte eine Anzahl Tropfen von Uranlösung bringt, und diese durch ausgehobene Tropfen der Probelösung bis zum Eintritt der Braunfärbung prüft. Die so modificirte Probe ist auf den Unterharzer Hütten als currente Betriebsprobe in Anwendung.

Galetti gibt zwar auch ein Verfahren an, das Zink bei Gegenwart von Eisenhydroxyd, d. i. ohne den Niederschlag davon abzufiltriren, zu titriren, allein es ist immer besser, diese Filtration vorzunehmen, da die Arbeit hauptsächlich bei Anwesenheit von mehr Eisen, z. B. Untersuchung stark eisenhaltender Blenden, sehr umständlich wird.

3) Bestimmung des Zinks mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer. Diese Bestimmung gründet sich auf die Ausfällung des Zinks aus saurer Lösung durch Kaliumeisencyanid, doch ist wegen des schwierigen Klärens der Probelösung auch hier eine Tüpfelreaction nothwendig, wozu man ein Eisenoxydulsalz als Indicator verwendet. Auch hier müssen zwei Proben gemacht werden, von welchen die erste als Vorprobe betrachtet wird. Das Kieffer'sche Verfahren hat den Vortheil, dass die Gegenwart von Eisenoxyd nicht schadet, da Ferridcyankalium mit Eisenoxydsalzen wohl eine braunrothe Färbung, aber keinen Niederschlag erzeugt, demnach die Fällung und das Abfiltriren des Eisenoxydniederschlages erspart wird, allein die dunkle Färbung der Lösung erschwert eben wieder die Erkennung neuer Fällungen bei geringeren Zusätzen des Reactivs. Es müssen jedoch mit Ausnahme des Eisenoxyds alle anderen Metalloxyde vorher entfernt werden, ehe man titrirt, weil das Ferridcyankalium dieselben fällt, und somit ein zu grosser Verbrauch an Titreflüssigkeit resultiren würde.

Zinkbestimmung nach Schwarz. Dieselbe gründet sich auf die Zersetzung von Schwefelzink und Eisenchlorid bei Gegenwart freier Salzsäure in Chlorzink, Eisenchlorür und Schwefel:

$$Fe_2Cl_6 + ZnS = 2\,FeCl_2 + ZnCl_2 + S.$$

Man setzt dann Schwefelsäure zu, verdünnt und titrirt das Eisenoxydul mit Chamäleon, und da 2 Atome Eisen in 1 Eisenchlorid nur 1 Atom Zink chloriren, so verhält sich das doppelte Atomgewicht des Eisens zu dem einfachen Atomgewicht des Zinks, wie die durch die Probe gefundene Eisenmenge m zu dem gesuchten Zinkgehalt x, d. i.:

$$112 : 65 = m : x.$$

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 13, S. 379.

Bestimmung des Zinks durch Gewichtsanalyse.

1) Methode von Hampe [1]). Da die maassanalytischen Bestimmungsmethoden im besten Fall dem wahren Zinkgehalt nur bis 0,5 Proc. nahe kommen, bei dem Einkauf grösserer Erzquantitäten aber diese Differenz auf den Verkaufspreis erheblich influirt, muss in diesem Falle sowohl, als auch dann, wo es sich um eine möglichst genaue Bestimmung des Zinkes handelt, die chemische Analyse zu Hilfe genommen werden.

Im Laboratorium zu Clausthal werden Zinkblenden nach dem folgenden Verfahren auf einen Zinkgehalt untersucht: 1 g des mehlfeinen, bei 100° getrockneten Probematerials wird durch Kochen mit Salpetersäure in Kolben mit sehr langen Hälsen, welche ein Verspritzen beim Kochen unmöglich machen, gelöst, die Flüssigkeit stark eingedampft, um alle salpetrige Säure zu verjagen, dann noch 30 cbcm Salpetersäure und 200 cbcm Wasser zugesetzt, und ohne abzufiltriren, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag und die ungelöste Gangart werden abfiltrirt und ausgewaschen, der Niederschlag auf dem Filter mit heisser, nicht zu starker Salpetersäure behandelt, indem man unter den Trichter einen Lösungskolben gestellt hat, das Filter dann durchgestossen, alles Ungelöste in den Kolben gespritzt und das Filter ausgewaschen. Man kocht stark ein, setzt dann 30 cbcm Salpetersäure und Wasser hinzu, leitet wieder Schwefelwasserstoff ein und filtrirt die Flüssigkeit zu dem ersten Filtrat. Man kocht die vereinigten Filtrate in einem langhalsigen Kolben bis fast zur Trockne, wodurch aller überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und alles Eisen vollständig oxydirt wird, übersättigt mit reinem, von empyreumatischen Stoffen freiem Ammoniak (solches unreines Ammon würde etwas Eisen in Lösung erhalten), filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn dann auf dem Filter in heisser, mässig starker Salpetersäure, fällt wieder mit Ammoniak, filtrirt durch das nämliche Filter und wiederholt diese Operationen noch ein oder zwei Mal, um alles Zinkoxyd zu extrahiren. Die vereinigten Filtrate werden mit Essigsäure angesäuert, auf mindestens 2 l verdünnt, und da Kobalt und Nickel nicht gegenwärtig sind, sofort Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man lässt dann 24 Stunden lang absetzen, filtrirt hierauf, indem man zuerst die überstehende Flüssigkeit, dann den Niederschlag von Schwefelzink auf das Filter bringt, und wäscht die Gläser mit Schwefelwasserstoffwasser, dem man etwas Ammoniumacetat zugesetzt hat, nach, welche Waschwasser zum Auswaschen des Niederschlags genügen. Diese Filtration währt 5 bis 6 Stunden.

Das abfiltrirte Schwefelzink wird getrocknet, und unter Zumengen von Schwefel im Rose'schen Tiegel bei Zuführung eines trockenen

[1]) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. 25, Lief. 5, S. 266.

Stroms reinen Wasserstoffgases so lange geglüht, bis zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen.

Bei dieser Bestimmung ist absichtlich die Anwendung von Salzsäure gänzlich vermieden, weil selbst sehr kleine Mengen Salmiak bei nachherigem Glühen des Schwefelzinks im Wasserstoffstrom die Bildung und Verflüchtigung von Chlorzink zur Folge haben. Das Filtrat vom Schwefelzink wird mit Ammoniak übersättigt, und mindestens einen Tag lang aufbewahrt, um zu sehen, ob die Fällung des Zinks eine vollständige war; geringe Mengen Mangan bleiben bei der wiederholten Lösung des Eisenhydroxydniederschlags in Salpetersäure und Fällung durch Ammoniak gänzlich auf dem Filter zurück.

Jede Bestimmung wird doppelt, d. i. von zwei Chemikern ausgeführt, und gute Uebereinstimmung der Resultate vorausgesetzt, aus beiden Resultaten das Mittel genommen.

Die doppelte Fällung mit Schwefelwasserstoff bezweckt bei der ersten Fällung, hauptsächlich bei Gegenwart von Kupfer, etwa mitgefallenes Schwefelzink wieder zu gewinnen. Gegenwart von Arsen ist unschädlich, denn bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt, wenn Arsen gegenwärtig ist, bei genügend vorhandener Säure kein Schwefelzink mit nieder.

Nach Larsen [1]) lässt sich das Zink bei Gegenwart von bloss Kupfer leicht durch eine einzige Fällung vollständig trennen, wenn der Niederschlag, welcher in der Lösung beider Metalle durch Schwefelwasserstoff erzeugt wird, nachdem er auf das Filter gebracht wurde, zuerst mit Salzsäure und dann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen wird, jedoch soll nicht mehr als 0,4 g Kupferoxyd in 250 cbcm Lösung enthalten sein und zum Auswaschen Salzsäure von 1,05 specif. Gew. verwendet werden, durch welche vorher ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde. Fällung und Auswaschen sind warm vorzunehmen.

2) Elektrolytische Bestimmung des Zinks nach A. Riche [2]). Dasselbe wird am negativen Pol (Platinblechcylinder) aus einer mit Ammoniak gesättigten und hierauf mit Essigsäure im Ueberschuss versetzten schwefel- oder salpetersauren Lösung des Metalloxyds in der Kälte ausgefällt. Bei Gegenwart von Kupfer wird erst dieses in der salpetersauren Lösung ausgefällt, in der verbliebenen Lösung dann das Eisen durch Ammoniak präcipitirt, dasselbe abfiltrirt und dann, wie oben angegeben, verfahren.

3) Bestimmung des metallischen Zinks im Zinkstaub (poussière) nach Fresenius [3]). Zur Werthbestimmung dieses ausschliesslich

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 17, S. 312.

[2]) Comptes rendus, 23. Juillet, 1877. Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1877, S. 381. Zeitschr. f. analyt. Chem., 1878, S. 216.

[3]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 17, S. 465. Dingler's Journal, Bd. 230, S. 329.

als Reductionsmittel zur Verwendung gelangenden Hüttenproductes, das nur nach seinem Gehalt an metallischem Zink bezahlt wird, wurde das folgende Verfahren angegeben, welches auf der Ermittelung der Menge Wasserstoffs beruht, den ein bestimmtes Gewicht des Zinkstaubes bei der Behandlung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure liefert.

Hiezu dient der in Fig. 130 dargestellte Apparat. *a* ist ein Kochkolben von etwa 100 cbcm Inhalt, in dessen Kork das Sicherheitsrohr *b*, sowie das zu dem Kühlrohr *d* führende Glasröhrchen *c* eingesetzt sind. *e* ist ein Uförmiges, zu $^2/_3$ mit Glasstückchen und 12 cbcm reiner concentrirter Schwefelsäure gefülltes Rohr und *f* eine Verbrennungsröhre. Dieselbe enthält zuerst an der Seite gegen *e* eine 12 cm starke Asbestschicht, welche durch zwei Stopfen von Kupferdrahtnetz zusammengehalten wird, der zuerst in feuchter, dann in trockener Luft ausgeglüht wurde; dahinter liegt eine in gleicher Weise zusammengehaltene Lage von ausgeglühtem, grobkörnigem Kupferoxyd. *g* ist ein zweites Uförmiges, zu $^2/_3$ mit Glasstückchen und 6 cbcm reiner, concentrirter Schwefelsäure gefülltes Röhrchen, an welches sich das Chlorcalciumrohr *h*, und an dieses die als Aspirator dienende Flasche *i* anschliesst. *k* und *l* sind zwei Schraubenquetschhähne.

Bei der Untersuchung verfährt man folgends: Man verbindet zuerst die beschickte Verbrennungsröhre direct mit dem Aspirator, d. i. mit Ausschluss von *g* und *h*, lüpft die beiden Quetschhähne, erhitzt die Verbrennungsröhre der ganzen Länge nach zum Glühen, und lässt sie im trockenen Luftstrom erkalten. Dann bringt man eine genau gewogene Menge des Zinkstaubs, circa 3 g in das Kölbchen *a*, wägt die Uförmige Röhre *g*, schliesst den Quetschhahn *l*, stellt den Apparat zusammen und schliesst *k*. Der Apparat muss vollkommen dicht schliessen.

Man erhitzt nun den das Kupferoxyd enthaltenden Theil des Verbrennungsrohres zum Glühen und giesst durch das Trichterrohr *b* etwas verdünnte Schwefelsäure, indem man *k* so weit öffnet, dass die einzelnen Luftblasen langsam durch die in dem Uförmigen Theil des Trichterrohrs befindliche Schwefelsäure hindurchziehen. Man lässt nach und nach geringe Mengen Säure zufliessen und unterstützt gegen Ende durch gelindes Erwärmen des Kölbchens *a* die Wasserstoffentwickelung, bis alles Zink gelöst ist. Das bei dem Durchgehen durch *e* völlig getrocknete Wasserstoffgas verbrennt in der Verbrennungsröhre zu Wasser, das in *g* absorbirt wird. Nach beendigter Wasserstoffentwickelung und Erkalten des Apparates wird *g* wieder gewogen, und aus der Gewichtszunahme der Zinkgehalt berechnet; 9 Gewichtstheile Wasser entsprechen 32,53 Gewichtstheilen metallischen Zinks.

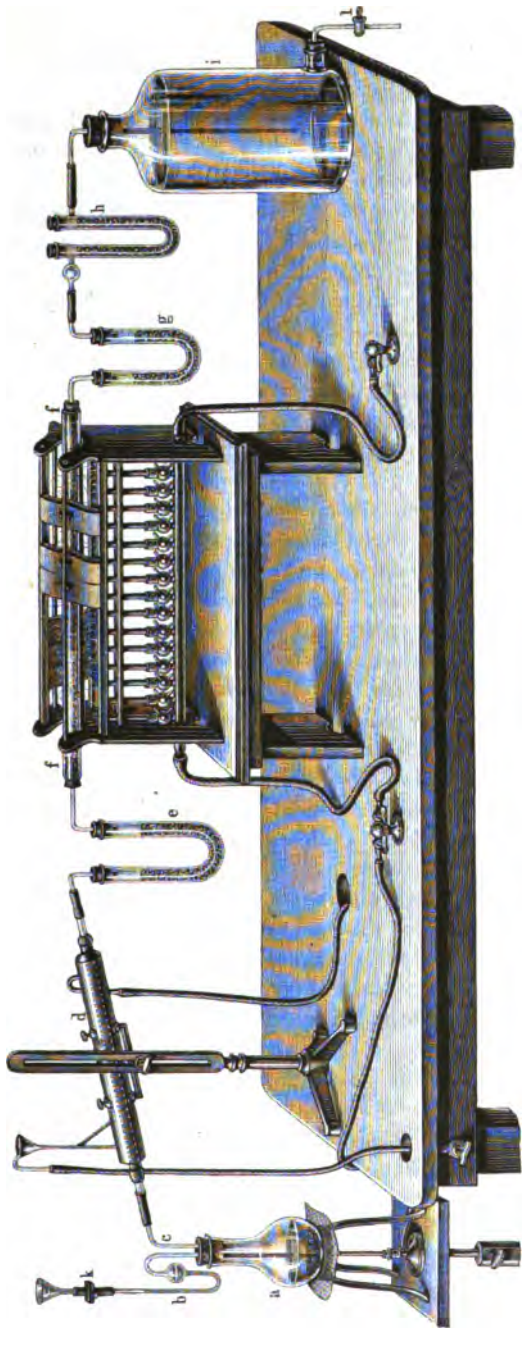


Fig. 130.

Untersuchung des Zinks.

Qualitative Prüfung. Das Handelszink ist gewöhnlich durch Eisen, Blei, Antimon, Arsen, Cadmium und Kupfer verunreinigt.

Man löst dasselbe in verdünnter Schwefelsäure und dampft zur Trockne; der Rückstand wird in mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser aufgenommen. Bleibt hiebei ein weisser krystallinischer Rückstand, so rührt derselbe von Blei her.

Man filtrirt ab, und versetzt einen Theil des Filtrats mit Ammoniak im Ueberschuss; eine blaue Färbung lässt Kupfer erkennen. Scheiden sich hiebei braune Flocken aus, so deuten dieselben auf Eisen; die ursprüngliche Lösung gibt dann mit gelbem Blutlaugensalz ein blaues Präcipitat (Berlinerblau).

Zu einem anderen Theil der Lösung leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtrirt den Niederschlag ab und behandelt ihn auf dem Filter mit warmem Schwefelnatrium; das Filtrat versetzt man mit verdünnter Salzsäure, filtrirt das Schwefelarsen und Schwefelantimon ab, löst beide in Königswasser, dampft stark ein, verdünnt, versetzt mit Weinsäure, übersättigt mit Ammoniak und fällt das Arsen mit ammoniakalischer Magnesiamischung. Nach 24stündigem Stehen filtrirt man ab, und fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff im Filtrate. Der Rückstand am Filter von der Behandlung der schwefelsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff enthält das Kupfer und Cadmium; man spült den Niederschlag mit Wasser in ein kleines Becherglas, und fügt ein Stückchen Cyankalium hinzu, wo sich das Schwefelkupfer löst, das gelbe Schwefelcadmium aber ungelöst zurückbleibt.

Einen Eisengehalt des Zinks ermittelt man am einfachsten quantitativ in der Weise, dass man 5 bis 10 g davon in verdünnter Schwefelsäure löst, stark eindampft, hierauf auf etwa $^1/_2$ l verdünnt, und wenn die Lösung völlig erkaltet ist, mit Chamäleon von bekanntem Wirkungswerth titrirt. Für solche Fälle, wo man das Zink zur Reduction von Eisenoxyd zu Eisenoxydul zu Zwecken dessen titrimetrischer Bestimmung mit Chamäleon benutzt, muss der Eisengehalt des Zinks bekannt sein.

Bestimmung des Zinks auf galvanisirtem Eisen[1]). Nach Thomas J. P. Bruce Warren befindet sich das Zink auf dem galvanisirten Eisen in zwei Zuständen; ein Theil desselben bildet eine wirkliche Legirung mit dem Eisen, der andere Theil hängt nur mechanisch mit dieser Legirung zusammen.

Der erstere Theil ist derjenige, welcher zum Schutze des Eisens nöthig ist, und durch Quecksilber nicht von dem Eisen entfernt werden

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 11, S. 105.

kann, er nimmt jedoch $^{11}/_{7}$ seines Gewichts an Quecksilber auf und verliert dasselbe wieder bei dem Erhitzen; das nicht legirte Zink lässt sich durch Quecksilber vollständig entfernen.

Für Bestimmung dieser beiden Mengen Zink reinigt man ein gewogenes Stück galvanisirten Eisens mit verdünnter Schwefelsäure, taucht es 4 bis 8 Stunden lang in Quecksilber, reibt es dann mit weichem Leder sorgfältig ab, und wägt wieder.

Das gewogene Stück erhitzt man in einer nicht oxydirenden Flamme, und wägt nach dem Erkalten abermal.

Die Differenz zwischen der ersten und dritten Wägung gibt die nicht legirte Zinkmenge an, und $^{7}/_{11}$ der Differenz zwischen der zweiten und dritten Wägung entsprechen dem legirten Zink.

Platin.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen sind:

1) Platinerz, rohe Platina, Platinsand, d. i. gediegen Platin verunreinigt mit den Metallen des Polyxens, dann Gold, Kupfer, Eisen, Quarz und anderen Gangarten, seltener mit Blei und Silber.

2) Platinlegirungen und Rückstände von der Platingewinnung.

Platinproben auf trockenem Wege.

Eine solche wurde von Deville und Debray[1]) angegeben. Man amalgamirt zuerst 10 g rohe Platina mit kleinen Mengen siedenden Quecksilbers mehrere Stunden hindurch, wäscht mit heissem, reinem Quecksilber aus, glüht das Amalgam, und wägt das zurückbleibende Gold, welches hiedurch annähernd bestimmt wird.

Zur Bestimmung des Platingehaltes in Erzen mengt man 50 g davon mit 50 g Bleiglanz und 75 g gekörntem Blei, schmilzt das Gemenge in einem Tiegel ein, setzt etwa 10 g Borax hinzu, rührt mit einem Pfeifenrohr fleissig um und schmilzt so lange, bis man bei dem Umrühren keine Platinkörner mehr wahrnimmt; man trägt nun zur Oxydation der unedlen Metalle bei erhöhter Temperatur portionenweise 50 g Bleiglätte in den Tiegel und hört damit auf, sobald keine schweflige Säure mehr entwickelt wird. Man lässt hierauf erkalten, schlackt den König, in dem sich alle edlen Metalle angesammelt haben, aus, putzt ihn, und sägt den untersten Theil, etwa $^1/_{10}$ des Ganzen, wo sich das Osmi-Irid angesammelt hat, ab; der obere Theil ist spröde und wird gepulvert, mit den vom Absägen herrührenden Spänen zusammen gewogen, und ein bestimmtes Gewicht davon, etwa $^1/_9$ des Ganzen, zweimal nach einander bei hoher Temperatur abgetrieben, weil bei dem ersten Abtreiben das Korn noch immer stark bleihaltig ist, und auch bei dem zweiten Abtreiben noch einige Procente Blei bei dem Platin verbleiben. Den

[1]) Dingler's Journal, Bd. 154, S. 130. Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1860, S. 256.

Platinschwamm treibt man nun mit der 5- bis 6fachen Menge Silber und dem nöthigen Blei ab, und findet aus dem Mehrgewicht des zugesetzten Silbers den Platingehalt, welchen man auf das ganze Gewicht berechnet, oder man reinigt das Platin nach der von Deville und Debray angegebenen, im Grossen ausgeführten Methode in einem Kalkofen unter Zuführung von Sauerstoff- und Wasserstoffgas. Das Silber kann durch Kochen mit Schwefelsäure von dem Platin getrennt werden.

Der abgesägte untere Theil enthält auch noch Platin; um diese Menge zu finden, digerirt man denselben mit der 10fachen Menge mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Salpetersäure, wodurch das Blei weggelöst wird, wäscht den Rückstand gut aus, trocknet und wägt und löst nun das pulverförmige Platin mit Königswasser fort. Man decantirt und wäscht wieder gut aus, und wägt das zurückbleibende Osmi-Irid, wo sich die Menge des Platins aus der Differenz beider Wägungen ergibt. Von dem Gesammtgewicht werden noch 4 bis 5 Proc. für die Metalle des Polyxens in Abzug gebracht, mit welchen das Platin ungefähr in jener Menge stets verunreinigt ist. (Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium.)

Bestimmung des Sandgehaltes in der rohen Platina. Man bringt in einen mit Borax glasirten, hessischen Tiegel 10 g reines, granulirtes Silber, darauf 2 g Erz und darüber 10 g Borax, gibt oben auf ein Stückchen Holzkohle, bringt unter Umrühren zu völligem Fluss, lässt erkalten, schlackt den König aus und wägt. Das zu dem Gewicht von 12 g fehlende sind die vom Borax verschlackten Erden und Metalloxyde, alle edlen Metalle befinden sich in dem Silber.

Platinbestimmung in den Rückständen von der Platindarstellung[1]). 50 g der Probesubstanz werden mit 200 g Bleiglätte, und abhängig von dem Gehalt an Osmi-Irid mit 50 bis 100 g Blei unter stetem Umrühren eingeschmolzen, der König nach dem Erkalten entschlackt, mit warmer Essigsäure sauber abgebürstet, das Blei, Palladium und ein Theil Rhodium mit verdünnter Salpetersäure weggelöst, der Rückstand gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen und das Platin mit Königswasser in Lösung gebracht; der Rückstand hievon besteht aus Osmi-Irid, welcher ebenfalls gut gewaschen, getrocknet und gewogen und aus der Gewichtsdifferenz beider Wägungen der Platingehalt bestimmt wird.

Docimastische Probe für Legirungen. Chaudet[2]) hat ein Verfahren angegeben, die Mengen der die Legur componirenden Metalle mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen. Man wägt nur $^1/_2$ g höchstens zu dieser Probe ein, und entfernt anwesendes Kupfer durch Abtreiben mit der hinlänglichen Menge Blei bei genügend hoher Temperatur; die Gewichtsdifferenz zwischen Ein- und Auswage entspricht dem Kupfergehalt. Geringe Platingehalte neben Gold lassen sich jetzt

---

[1]) Wöhler's Mineralchemie, 1861, S. 102.

[2]) Dessen „Probirkunst". Deutsch von Hartmann, 1838.

durch wiederholte Inquartation mit Silber trennen, ist aber Silber auch gegenwärtig, so geschieht die Trennung des Goldes und Platins vom Silber mit Schwefelsäure, wobei kein Platin mit in Lösung geht, nur muss das Verhältniss vom Silber gegenüber dem Goldplatin ein bestimmtes sein. Ist kein Gold vorhanden, oder bloss unter $^1/_{10}$ des Platinhalts, so muss das Verhältniss vom Silber zum Platin wie 2 : 1 sein; ist vorwaltend Gold, oder von Gold und Platin gleich viel vorhanden, so darf nicht mehr als das $1^1/_4$fache Gewicht der Goldplatinlegur an Silber vorhanden sein, und wenn bis oder über 10 Mal mehr Platin als Gold vorhanden ist, so nimmt man auf 1 Theil Platingold $1^1/_2$ Gewichtstheile Silber, dagegen wird für jede Post, die weniger als $^1/_{10}$ Gold gegenüber dem Platin enthält, auf 1 Platingold 2 Silber genommen.

Ist so der Silbergehalt bestimmt, so quartirt man mit dem dreifachen Silber und entfernt durch Kochen mit Salpetersäure Silber und Platin; der Goldgehalt ergibt sich durch directe Wägung, der Platingehalt aber aus der Differenz zwischen der Einwage und der Gold- und Silberbestimmung.

Ein Kupfergehalt wird, wie oben angegeben, durch den bei dem Abtreiben der Legur mit dem 10fachen Blei bei hoher Temperatur sich ergebenden Gewichtsverlust ermittelt, wenn in 1000 Theilen weniger als 200 Theile Platin und 200 Kupfer enthalten sind; sind jedoch 500 und mehr Theile Kupfer und weniger als 200 Theile Platin gegenwärtig, nimmt man zum Abtreiben das 14 bis 16fache an Blei, und das 30fache Blei wird genommen, wenn der Platingehalt über 200 Theile beträgt, in welchem Falle man dann nochmal mit dem vierfachen Blei abtreibt.

Sämmtliche Treiben müssen sehr heiss geschehen, und zu diesen Bestimmungen separate Mengen eingewogen und Vorproben vorgenommen werden, um das Inquartationssilber zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird $^1/_2$ g der Legirung mit 1 g Silber und dem nöthigen Blei sehr heiss abgetrieben, das Korn ausgeplattet, das Blech gerollt und das Röllchen zwei Mal mit reiner Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. 10 Minuten lang gekocht, der Rückstand erst mit Schwefelsäure, dann mit verdünnter Schwefelsäure, endlich mit Wasser ausgekocht, hierauf geglüht und gewogen. In dieser Art wird die Menge des Inquartationssilbers ermittelt.

Ist kein Silber gegenwärtig, so bestimmt sich ein allfälliger Kupfergehalt durch den Verlust bei dem Abtreiben, und aus dem abgetriebenen König bestimmt man durch Lösen desselben in Königswasser und Fällung mit Eisenvitriol das Gold, wo sich dann das Platin aus der Differenz ergibt, wenn es nicht mit Chlorammonium und Alkohol gefällt und weiter bestimmt werden sollte.

Platinproben auf nassem Wege.

Erze werden folgends behandelt: 5 bis 10 g werden mit Königswasser (aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure bereitet) bis zur vollständigen Zersetzung digerirt, die Lösung filtrirt und das Filtrat eingeengt, Salmiak und Alkohol zugesetzt, und der Niederschlag von Platin- und Iridiumsalmiak decantirt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. Das geglühte Metall wird mit verdünntem Königswasser bei 50° C. digerirt, wobei nur das Platin in Lösung geht, aus welcher jetzt in gleicher Art wie vorher reiner Platinsalmiak gefällt und gleich behandelt wird. In den Waschwassern ist aber noch Platin- und Iridiumsalmiak enthalten, welche bei dem Abdampfen und Glühen einen Rückstand hinterlassen, der wie rohes Erz behandelt wird.

Ist das Erz goldhaltig, so wird die Erzlösung nach Zusatz von Chlorammonium zur Trockne abgedampft, das Goldchlorid mit Alkohol extrahirt, aus dieser Lösung das Gold durch Eisenvitriol gefällt, abfiltrirt, getrocknet und mit Blei abgetrieben, der von der Goldextraction verbleibende Rückstand aber geglüht, das Platin, wie oben angegeben, wieder in Königswasser gelöst und mit Chlorammonium gefällt.

Abscheidung des Platins nach W. v. Schneider[1]). Die Platinerze werden mit Königswasser aufgeschlossen, die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure stark eingeengt und mit kalifreier Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, sodann gekocht und einige Tropfen Alkohol und Salzsäure bis zur Wiederlösung des durch die Natronlauge entstandenen Niederschlags (Eisen, Kupfer und ein Theil der Platinmetalle) zugefügt, hierauf weiter gekocht, um das gebildete unterchlorigsaure Natron zu zerstören, die Lösung dann, wenn nöthig, filtrirt, und nur das Platin als Platinsalmiak mit Chlorammonium gefällt, welcher nach dem Glühen einen schon in schwachem Königswasser ohne allen Rückstand löslichen Platinschwamm gibt. Hat man zu wenig Natron angewendet, so fällt das Platin unrein aus und hinterlässt bei dem Auflösen einen Rückstand, bei Zusatz von zu viel Aetznatron und zu langem Kochen bildet sich dagegen etwas Platinchlorür, das sich der Fällung mit Chlorammonium entzieht.

Bei Analyse von Platinmünzen löst man dieselben in Königswasser, filtrirt den etwas Palladium, Rhodium und Iridium enthaltenden Rückstand ab, kocht das Filtrat mit Natron und Alkohol, und fällt nach Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags in Salzsäure das Platin mit Chlorkalium. Dasselbe wird mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium ausgewaschen, getrocknet, im Wasserstoffstrom reducirt,

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 7, S. 262. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 5, Suppl., S. 261.

das Chlorkalium durch Auslaugen mit Wasser entfernt und das Platin gewogen. Die vom Platin nahezu vollständig befreite, mit noch etwas Salzsäure versetzte Lösung gibt durch Behandeln mit chemisch reinem Zink ein schweres, leicht auszuwaschendes Metallpulver, welches mit dem bei der Auflösung der Münze gebliebenen Rückstand vereinigt wird. Aus diesem wird Kupfer und Palladium mit Salpetersäure ausgezogen, und sodann die kleine Menge Platin, die er noch enthält, wie anfangs bestimmt und dessen Menge der früher gewonnenen zugezählt.

Bestimmung des Platins in Legirungen mit Gold, Silber und Palladium nach Wittstein[1]). Die Feilspäne der Legirung werden zuerst schwach geglüht, um etwa anhaftende organische Substanzen zu zersetzen, sodann in einem Kolben mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. so lange digerirt und Salpetersäure in kleinen Mengen nachgegeben, als noch braunrothe Dämpfe sich entwickeln; die Lösung wird mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, filtrirt, im Filtrat das Silber durch Salzsäure ausgefällt, und das Chlorsilber nach dem Auswaschen und Trocknen mit dem gleichen Gewicht calcinirter Soda reducirt. Das von der Silberfällung herrührende Filtrat wird stark eingeengt, und darin mit Chlorammonium und Alkohol Ammoniumplatinchlorid gefällt, da etwas Platin mit dem Silber in Lösung gegangen ist; im Filtrat von der Platinfällung wird, nachdem man dasselbe durch Kochen von Alkohol befreit und die freie Säure durch Natriumcarbonat abgestumpft hat, durch Quecksilbercyanid Cyanpalladium präcipitirt, das man abfiltrirt und ausglüht. Erscheint das Filtrat davon noch gelb, so enthält es noch Platin, das man durch Einlegen eines Zinkblechs mit dem noch anwesenden Quecksilber, dann etwa in der Legirung enthaltenem Kupfer und Blei metallisch fällt, diese Metalle aus dem schwarzen Pulver mit verdünnter Salpetersäure auszieht, und den aus Platin bestehenden Rückstand glüht.

Der von der Digestion der Legur mit Salpetersäure herrührende unlösliche, auf dem Filter verbliebene Rückstand, welcher alles Gold und die Hauptmenge Platin enthält, wird mit dem sechsfachen Gewicht Königswasser (aus 1 Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. und 3 Salzsäure von 1,13 specif. Gew. bereitet) bis zur völligen Lösung digerirt, die Lösung dann stark eingeengt, wie oben zunächst das Platin, und im Filtrat davon nach Verjagen des Weingeists das Gold durch Eisenvitriol gefällt; aus dem noch Platin enthaltenden Filtrat wird dieses Metall, wie früher angegeben, durch Zink gefällt, und durch Digestion mit Salpetersäure gereinigt.

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 179, S. 299.

Quecksilber.

Quecksilberproben werden nur auf trockenem Wege vorgenommen, da die meisten der auf nassem Wege angegebenen Methoden nicht einfach genug sind. Die Quecksilberproben sind Destillationsproben.

Die zum Probiren gelangenden Quecksilbererze sind:

1) Gediegen Quecksilber, Jungfernquecksilber, ist in kleinen Hohlräumen des erzführenden Gesteins enthalten.

2) Quecksilberhornerz, Calomel ($HgCl$), mit 85 Proc. Quecksilber; die beiden eben genannten Mineralien sind selten.

3) Zinnober, Mercurblende, Cinnabarit (HgS), in reinem Zustande mit 86,3 Proc. Quecksilber, die Erze enthalten jedoch gewöhnlich nur einige Procente und sehr oft geringe Menge davon; hieher gehören die mit dem Namen Stahlerz, Lebererz und Korallenerz bezeichneten Vorkommnisse des Zinnobers, welcher darin mit Erdarten und bituminösen Stoffen verunreinigt, und wovon das erstgenannte das reichste ist. Das Erz ist je nach dem Gehalt an reinem Zinnober mehr weniger roth bis braun, der Strich ist roth, die Härte 2 bis 2,5, specif. Gew. 8,0 bis 8,2. Im Kolben erhitzt, sublimirt der Zinnober unzersetzt mit dunkler Farbe, in einer an beiden Enden offenen Röhre von Glas erhitzt, erhält man einen Metallspiegel und Schwefeldioxyd entweicht, mit Soda im Kolben erhält man bloss einen Metallspiegel, der durch Reiben mit einem Glasstab zu kleinen Kügelchen vereinigt werden kann. Lebererz entwickelt auch Schwefelwasserstoffgas, wenn es in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt wird.

4) Einige Fahlerze mit verschiedenem, bis 17 Proc. erreichendem Gehalt an Quecksilber (in Ungarn und Tirol). Es enthalten:

Fahlerz von	Igló	3,07	Proc.	Hg
„	„ Sylana.	3,57	„	„
„	„ Altwasser . . .	16,69	„	„
„	„ Poratsch	5,57	„	„
„	„ Poratsch	0,52	„	„

Das Quecksilber aus diesen Fahlerzen gewinnt man in Ungarn bei der Röstung der Erze in Haufen in in die Decke der Rösthaufen gestossenen Gruben.

Quecksilberprobe auf trockenem Wege.

Destillationsproben. Gediegen Quecksilber enthaltende Probesubstanzen werden für sich allein, geschwefelte und an Chlor gebundene Verbindungen des Quecksilbers unter Zuschlag von schwarzem Fluss, Pottasche und Mehl oder Eisen in gewöhnlich eisernen, sonst auch in thönernen Retorten erhitzt und das übergehende Quecksilber in Vorlagen oder unter Wasser aufgefangen. Je ärmer das Probirgut ist, um so mehr muss davon zur Probe genommen werden, selbst bis 1 Kilo, und da diese Proben sehr ungenau sind, werden stets mehrere Proben zugleich ausgeführt, und der Durchschnitt aus allen Proben als mittlerer Gehalt angenommen. Als Beschickung nimmt man das halbe oder gleiche Gewicht schwarzen Flusses, mengt innig mit dem Erze, schüttet in die Retorte, setzt diese in einen kleinen Galeerenofen ein, (Fig. 46) oder in einen Windofen (Fig. 36, 37 und 38), lutirt die Vorlage an, lässt dieselbe ganz wenig in Wasser tauchen oder umwickelt dieselbe am Ende mit einem Stück Leinwand, das gleichsam die Fortsetzung der Vorlage bildet und eben in in einer Schale vorgelegtes Wasser taucht, und destillirt bei Rothgluth, bis keine Dämpfe mehr übergehen; der Retortenhals darf keinen unzersetzten Zinnober enthalten, und die im Halse angesammelten Quecksilbertropfen werden mit einer Federfahne zu dem übergegangenen Quecksilber zusammengekehrt, dann alles, um das Quecksilber zusammenfliessen zu lassen, mit Wasser aufgekocht, das Wasser abgegossen, die letzten Antheile von Feuchte mit Fliesspapier aufgesogen und weggewischt, und das Quecksilber gewogen.

Zu Idria werden von jeder Erzpost 8 Proben à 125 g mit gepulvertem Kalk beschickt, in eiserne Retorten gebracht und diese so lange erhitzt, bis sie stark roth glühen, wo man die Destillation als beendet ansieht; das meiste Ausbringen geben die in der Mitte des Ofens eingelegten Retorten, und werden deshalb die äussersten zu beiden Seiten gar nicht beschickt.

Auf den waldbürgerlichen Hütten in Oberungarn werden Quecksilber enthaltende Fahlerze mit dem gleichen Gewicht Eisenfeilspänen in auf Scherben aufgesetzten Glasretorten in einem Galeerenofen destillirt. Der Retortenhals mündet ohne Kühlung in eine Tutte und wird nach beendeter Destillation abgetrennt, das im Halse befindliche Quecksilber wird zusammengekehrt, zu einer Kugel vereinigt und gewogen. Erze, welche schon einmal geröstet wurden, erhalten ausser Eisen noch ein gleiches Gewicht Glätte, wodurch ein Durchfressen der Glasretorte verhütet wird. Die Differenzen zwischen den Proben dürfen nicht über 10 Loth bei einem Quecksilbergehalte der Erze von 20 bis 150 Loth betragen.

Berthier[1]) empfiehlt überhaupt Zinnober, mit welchem andere flüchtige Metalle und Schwefelmetalle vorkommen, mit der vier- bis fünffachen Menge Bleiglätte zu destilliren, wo sich schon bei mässiger Temperatur das Quecksilber vollständig verflüchtigt, doch muss die Erhitzung der Retorte nur langsam geschehen, damit dieselbe nicht vor Beendigung der Probe von der Bleiglätte zerfressen werde. Sehr arme Erze sollen nach demselben[2]) in Mengen von 50 bis 100 g mit Königswasser digerirt, der Rückstand ausgewaschen und die Lösung zur Trockne gedampft werden; der vom Abdampfen verbliebene Rückstand wird mit der dreifachen Menge schwarzen Flusses unter Zusatz von etwas Wasser zusammengerieben, die Masse getrocknet und der Destillation unterworfen. Der Zusatz von Wasser hat den Zweck, die Mengung des Quecksilberchlorids mit dem schwarzen Fluss möglichst innig zu bewerkstelligen, da sich sonst das Quecksilbersalz unzersetzt verflüchtigen würde.

Verfahren von Rose[3]), Erdmann und Marchand[4]). Man bringt in ein Glasrohr, wie solche für die organische Elementaranalyse durch Verbrennung mit Kupferoxyd verwendet werden, nach rückwärts zuerst eine 5 bis 6 cm starke Schicht gepulverten Magnesit, davor frisch gebrannten Kalk, dann das mit Ueberschuss von Kalk gemengte Erz, davor wieder den Kalk, mit welchem der Mörser ausgerieben wurde, in dem die Mengung des Erzes mit dem Kalk geschah, endlich reinen Kalk und zuvorderst einen Asbestpfropf. Das offene Ende der Glasröhre wird etwas nach abwärts gebogen, zu einer Spitze ausgezogen, und taucht während des Versuchs eben nur in in einem Glasgefäss vorgelegtes Wasser; man legt das Rohr in einen Verbrennungsofen, stellt knapp vor die offene Spitze das mit Wasser gefüllte Glasgefäss, und erhitzt das Rohr von rückwärts nach vorn, durch Umlegen mit glühenden Kohlen. Die sich entwickelnden Quecksilberdämpfe condensiren sich theils in dem umgebogenen Röhrenende, theils im Wasser. Nach Beendigung der Destillation wird das Röhrenende abgeschnitten, das darin befindliche Quecksilber in das Glasgefäss gebracht, absetzen gelassen, abdecantirt, das Wasser mit Filtrirpapier fortgesogen und das Quecksilber ausgewogen.

Amalgamprobe auf Quecksilber nach Eschka[5]). Das eingewogene, fein gepulverte Probirgut wird mit dem halben Gewicht Eisenfeile beschickt, in einem Porcellantiegel mit einem Glasstab gut durchgemengt, $^1/_2$ bis 1 cm hoch mit Eisenfeile überschüttet, und der Tiegel mit einem concaven vorher tarirten Deckel von Gold bedeckt; die Vertiefung des Deckels ist nach oben gekehrt, er wird mit Wasser gefüllt

---

[1]) Annal. de min. 3. sér. tom. XIX, p. 706.
[2]) Ebenda., 4. sér. tom. III, p. 820.
[3]) Annal. d. Chem., Bd. 110, S. 546.
[4]) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 31, S. 385.
[5]) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1872, Nr. 9.

und der Tiegel über einer Gas- oder Weingeistflamme durch 10 Minuten erhitzt. Man nimmt dann den Deckel nach dem Erkalten ab, giesst das Wasser aus, wäscht hierauf die Convexität des Deckels, welche jetzt aus Goldamalgam besteht, mit Alkohol ab, lässt trocken werden und wägt. Das Mehrgewicht des Deckels ist das Quecksilber; man glüht nun den Deckel unter einer gut ziehenden Esse aus, und wägt zur Controle wieder. Der Deckel ist immer wieder brauchbar, und muss derselbe, um ihn gut kühlen zu können, eine tiefe Höhlung haben, sowie die als Zuschlag angewendeten Eisenfeilspäne frei von Fett sein müssen; das Abspülen des Amalgams mit Alkohol geschieht, um bituminöse Destillationsproducte zu entfernen, welche den Quecksilberspiegel matt und unansehnlich machen. Bei reichen Erzen ist das Amalgam dünnflüssig, weshalb man bei diesem Abspülen wohl Acht haben muss, dass man nichts fortspült, oder sonst verliert, und wenn dies geschehen sein sollte, muss es in die Vertiefung des Deckels zurückgegossen werden, wo es vom Golde aufgenommen wird. Das Abspülen des Amalgams muss deshalb über einer Porcellanschale geschehen.

Von 1- bis 10-procentigen Erzen werden 5 g, von ärmeren bis 10 g, von 10- bis 30-procentigen Erzen bloss 2 g, von noch reicheren nur 1 g zur Probe genommen.

Quecksilberproben auf nassem Wege.

Methoden zur maassanalytischen Bestimmung des Quecksilbers wurden angegeben von:

Scheerer[1]); Ausfällung des Quecksilbers durch titrirte Natriumhyposulfitlösung.

F. Mohr[2]); Reduction von Quecksilberchlorid in alkalischer Lösung durch im Ueberschuss zugesetztes dem Gewichte nach bestimmtes Eisenoxydulsalz (Eisenoxydulammoniumsulfat), und Bestimmung des Restes unzersetzten Eisenoxyduls mit Chamäleon.

Hempel[3]); Ueberführen von Quecksilberchlorür in Jodid, und Rückmessung des nicht verbrauchten Jods mit unterschwefligsaurem Natron.

Liebig[4]); Ausfällen von Quecksilberoxyd durch Natriumphosphat und Wiederlösen desselben mit titrirter Kochsalzlösung.

---

[1]) Dessen Lehrbuch der Chemie, Bd. 1, S. 511.
[2]) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 4. Aufl., S. 236.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 110, S. 176.
[4]) Ebenda, Bd. 85, S. 289. 307.

Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers nach F. W. Clarke [1]). Die Quecksilberlösung wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert, und in einem Platingefässe mit dem Zinkpol einer sechszölligen Chromatbatterie in Verbindung gebracht. Der in ein Platinblech auslaufende Kohlenstoffpol taucht in die Lösung. Nach Abscheidung des Quecksilbers wird die Lösung mit einer Pipette abgesogen, das Platingefäss mit Wasser gefüllt, dann erst der Strom unterbrochen, und das ausgeschiedene Quecksilber nun zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen, und unter der Glocke einer Luftpumpe getrocknet.

Untersuchung des Quecksilbers.

Qualitative Prüfung. Unreines Quecksilber läuft leicht an und zieht, wenn man es über Papier laufen lässt, Schwänzchen; meistens ist dasselbe mit Blei, Kupfer, Eisen und Zink verunreinigt. Man erhitzt das Quecksilber in einem Porcellantiegel unter einem guten Dunstabzug oder unter einer Esse so lange, bis sich dasselbe verflüchtigt hat, und untersucht den hiebei verbleibenden Rückstand auf die oben genannten Metalle in bereits bekannter Weise.

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1878, S. 1409.

Zinn.

Die Proben auf Zinn können theils auf trockenem Wege, theils auf nassem Wege vorgenommen werden; bei der Ausführung der ersteren wird ein reducirend solvirendes Schmelzen angewendet.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen sind:

1) Erze. Hier ist bloss der Zinnstein, Cassiterit (SnO_2), zu nennen, welcher in reinem Zustande 78,7 Proc. Zinn enthält, aber stets mit mehr weniger Gangart und Erden verunreinigt ist; er ist röthlichbraun bis schwarz, selten lichtgelb oder röthlich, diamantglänzend, der Strich ist ungefärbt, die Härte 6 bis 7, specif. Gew. 6,8 bis 7,0. Vor dem Löthrohr auf Kohle lässt er sich reduciren, hauptsächlich leicht bei Zusatz von Soda, im Boraxglas ist er sehr langsam zu einer farblosen Perle löslich, die bei dem Abkühlen klar bleibt; mit Zinnoxyd gesättigtes Boraxglas wird, wenn es erkaltet war, bei nachherigem Glühen unklar, bleibt nicht rund und zeigt undeutliche Krystallisation. Mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht wird das Zinnoxyd blaugrün gefärbt, doch kann diese Färbung erst nach völliger Abkühlung richtig wahrgenommen werden.

2) Schlacken und Gekrätz vom Zinnhüttenbetriebe.

3) Legirungen, deren Zinngehalt jedoch stets auf nassem Wege ermittelt werden muss.

4) Handelszinn.

Zinnproben auf trockenem Wege.

Sehr arme, mit viel erdigen Gangarten verunreinigte Zinnerze müssen vorher fein verrieben, gewaschen und geschlämmt werden, auf das Gewicht der rohen zur Probe übergebenen Substanz werden dann die Probenresultate der durch das Schlämmen angereicherten Substanzen bezogen. Für das angereicherte Gut oder reichere Zinnerze gibt es die folgenden Probirmethoden.

1) **Deutsche Zinnprobe.** Man mengt je nach der Reichhaltigkeit des Probengutes 3 bis 5 g davon mit 3 bis 5 g zu gleichen Theilen gemengten Kalks und Flussspath innig zusammen, bringt das Gemenge in einen Kohlentiegel und behandelt sonst, wie bei der deutschen Eisenprobe angegeben ist. Oder:

Man mengt 5 g des Erzes mit 15 bis 20 Proc. Kohlenstaub, bringt in eine aus sehr feuerfestem Thon gefertigte Tutte, überschüttet das Gemenge mit 15 g schwarzen Flusses, dem man 1 bis 1,5 g Boraxglas zugemischt hat, gibt eine Kochsalzdecke, darauf ein Kohlenstückchen, und erhitzt in einem Windofen eine Stunde lang bis zur Weissgluth, lässt dann erkalten und schlägt den Zinnkönig aus.

2) **Cornische (englische) Zinnprobe.** 30 g Erz werden mit der gleichen Menge Anthracitpulver, dann Borax und Flussspath gemengt und in einem Graphittiegel im Windofen geschmolzen; wenn alles in Fluss gekommen ist, wird mit einem eisernen Stab umgerührt, noch 5 bis 10 Minuten nachher geheizt und das Zinn in einen Inguss ausgegossen, wobei die Schlacken mittelst eines Holzstabes zurückgehalten werden.

Die nach der einen oder anderen Methode mit erzeugten Schlacken enthalten sehr häufig Zinnkörner eingeschlossen; die Schlacken werden deshalb zerschlagen, verrieben, das Zinn ausgeschlämmt, gewaschen, getrocknet und mit dem Zinnregulus verwogen.

Probe und Gegenprobe dürfen nicht über 1 Proc. differiren, die Könige müssen weiss, blank und dehnbar sein, und davon erzeugte Schnitzel sollen vom Magnet nicht angezogen werden; krystallinische Oberfläche und gelbe Farbe des Zinns, sowie spröde und nicht glatte runde Körner zeigen ein unreines Zinn an.

3) **Bronzeprobe nach Winkler**[1]). Zur besseren Ansammlung des Zinns wird dem zu prüfenden Erze eine dem Erzgewicht gleiche Menge Kupferoxyd (je 5 g) zugegeben, und das Gemenge ohne Erz und Flussmittel zu mischen mit 15 g schwarzen Flusses nebst 1,5 bis 2 g Boraxglas in eine aus sehr feuerfestem Thon gefertigte Tutte gebracht, eine Kochsalzdecke darüber gegeben, ein Kohlenstückchen aufgelegt und in der Muffel anfangs bei Rothgluth, später bei beginnender Weissgluth eine Stunde lang geschmolzen, das Bronzekorn nach dem Erkalten ausgeschlackt und gewogen. Der Kupfergehalt aus dem zugesetzten Kupferoxyd wird von dem Gewicht des Korns in Abzug gebracht; man erfährt denselben, indem man 5 g Kupferoxyd mit derselben Beschickung auf Kupfer verschmilzt und das erhaltene Korn wägt.

Das Zinnoxyd ist sehr schwer reducirbar und sehr leicht verschlackbar, indem es starken Basen gegenüber selbst als Säure auftritt; auch ist dasselbe in hoher Temperatur flüchtig, es werden weiters die das Zinnoxyd begleitenden metallischen Gangarten leicht mitreducirt, und man erhält dann zu hohe Resultate, weshalb die Zinnproben auf trocke-

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1864, S. 17.

nem Wege häufig von dem wahren Metallgehalte sehr abweichende Resultate geben.

4) **Zinnprobe mit Cyankalium nach Levol**[1]. Die besten Resultate erhält man, wenn man 2 g gerösteten und wenn nöthig durch Digestion mit Salzsäure gereinigten Zinnstein mit 20 Proc. Holzkohlenpulver mengt, und in einem Porcellantiegel $^1/_2$ Stunde lang stark glüht, wobei das Zinnoxyd zu metallischem Zinn reducirt wird; man schüttet dann noch 0,5 bis 0,75 g von Kaliumsulfat freies Cyankalium darauf, erhitzt noch etwa 5 Minuten, lässt dann erkalten und wägt den Zinnkönig. Die Schlacke ist nahezu zinnfrei.

Probe für Zinnschlacken. Dieselben werden nur mit schwarzem Fluss und Borax, und wenn sie reich sind, auch noch mit Glas beschickt und in Tutten geschmolzen.

Combinirte trockene und nasse Zinnprobe.

Die Zinnerze führen häufig auch bedeutende Mengen von Magneteisen- und Rotheisensteinen, Wolfram, Eisen-, Kupfer- und Arsenkies, Bleiglanz, Blende und andere metallische Mineralien, welche das durch ein bloss reducirend solvirendes Schmelzen erhaltene Zinnkorn verunreinigen, da sie grösstentheils mit reducirt werden; solche Erze müssen vorher gereinigt werden, welche Reinigung auf nassem Wege geschieht.

Proben für Zinnerze mit viel metallischen Verunreinigungen. Verfahren von Levol[2]. 5 bis 20 g werden kurze Zeit mit Königswasser bei Kochhitze digerirt, der Rückstand gut ausgewaschen, getrocknet, bei viel ausgeschiedenem Schwefel abgeröstet, dann unter Zuschlag von 1 bis 4 g Holzkohlenpulver in einem Porcellantiegel im Muffelofen geglüht und hierauf 1,5 g Cyankalium zugesetzt und geschmolzen.

Das nach dem Glühen mit Kohle resultirende metallische Zinn kann auch mit Königswasser digerirt, aus der Lösung das Zinn durch Zink gefällt, und jenes ausgewaschen und mit Cyankalium zu einem König geschmolzen werden.

Verfahren von Moisenet[3]. Arme Erze werden durch Digestion mit Königswasser gereinigt, der Rückstand gewaschen, mit 1 g Zuckerkohle vermengt, $^1/_2$ g davon als Decke gegeben, das Ganze in einem Porcellantiegel in der Muffel geglüht, das reducirte Zinn dann in Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch Zink gefällt, das man in Gestalt eines Knopfes an einem Kupferdraht in die Lösung einhängt; der Zinnschwamm wird ausgewaschen, in eine Porcellanschale gespült, das Wasser abgegossen

---

[1]) Polytechnisches Centralblatt, 1857, S. 466.
[2]) Ebenda.
[3]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1861, S. 170.

und zuletzt mit Fliesspapier abgesogen, der Zinnschwamm hierauf mit einem Pistill von Achat oder Porcellan zusammengedrückt, getrocknet, und unter Zusatz eines Stückchens Stearin geschmolzen.

Probe für Schlacken, für Email und für Wolfram haltende Erze. Die Probesubstanz wird mit dem 8- bis 12fachen Gewicht sauren Kaliumsulfats in einem Platintiegel aufgeschlossen, bis alles geschmolzen ist und ruhig fliesst, die Schmelze dann mit Salzsäure haltendem Wasser gekocht und die Lösung abfiltrirt. Auf dem Filter bleiben Kieselerde, Wolframsäure und Zinnoxyd; man spült in ein Becherglas und digerirt mit Aetznatronlauge, wobei die Wolframsäure gelöst wird, worauf man wieder abfiltrirt und den getrockneten Rückstand nach der Methode der deutschen Zinnprobe verschmilzt.

Zinnproben auf nassem Wege. Maassanalysen.

Sämmtliche in Vorschlag gebrachten volumetrischen Bestimmungen sind Oxydationsanalysen, jedoch nur die Methode von Lenssen[1]) gibt nach F. Mohr[2]) genaue Resultate.

Bestimmung des Zinns in alkalischer Lösung mit Jod nach Lenssen. Die Probe gründet sich auf die Löslichkeit des Zinnchlorürs in Natriumcarbonat und Bicarbonat bei Anwesenheit einer genügenden Menge eines weinsteinsauren Salzes.

Das fein zertheilte gewogene Zinn oder das durch Zink aus seiner Lösung gefällte Metall löst man um Oxydation zu verhüten, unter Zuführung eines Kohlensäurestromes, in Salzsäure, und stellt, um die Lösung zu befördern, ein Platinblech ein, oder man nimmt die Lösung in einem Platingefäss vor. Zu der Lösung fügt man weinsteinsaures Natronkali hinzu, und dann doppeltkohlensaures Natron im Ueberschuss; man gebraucht hiezu zweckmässig eine Lösung, worin etwa 1 Theil Natronweinstein mit 3 Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons gemicht ist. Entsteht eine Trübung, so werden grössere Mengen der gemischten Flüssigkeit hinzugegeben, bis alles gelöst ist. Der schwach alkalischen Lösung wird etwas Stärkelösung zugesetzt und nun aus einer Bürette so lange Zehnteljodlösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bleibend blau gefärbt wird. 1 cbcm Zehnteljodlösung entspricht 0,0059 g Zinn.

0,2 g Zinn genügen für die Bestimmung.

Methode von Pellet und Allart[3]). Dieses Verfahren gründet sich auf die reducirende Wirkung des Zinnchlorürs; die von Antimon,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [6], Bd. 78, S. 193.
[2]) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 4. Aufl., S. 812.
[3]) Dingler's Journal, Bd. 216, S. 328.

Kupfer und Eisen freie Lösung erhitzt man zum Sieden, und fügt zu der siedenden Flüssigkeit so lange Eisenchlorid von bekanntem Gehalt an Eisen hinzu, bis die Lösung schwach braun ist, worauf man zu viel zugesetztes Eisenchlorid mit Zinnchlorürlösung von bekanntem Titre zurücktitrirt. (Siehe Eisenbestimmung mit Zinnchlorür.) Die vorher angeführte Methode ist die empfehlenswerthere.

Untersuchung des Zinns.

Das Zinn enthält an Verunreinigungen gewöhnlich Eisen, Zink, Blei, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen und Wolfram; ausserdem Zinnoxydul.

Qualitative Prüfung. Bei dem Lösen des Zinns in Salpetersäure bleiben bloss Zinnoxyd und Antimonoxyd als unlöslich zurück; alle übrigen genannten Metalle finden sich in der Lösung. Die salpetersaure Lösung wird stark eingeengt und folgends geprüft:

Zu einem Theile der Lösung setzt man verdünnte Schwefelsäure, zu einem anderen Theile setzt man viel Wasser zu; eine weisse Trübung im ersten Falle deutet auf Blei, in letzterem Falle zeigt sie Wismuth an.

Wird ein Theil der Lösung mit Ferrocyankaliumlösung versetzt blau, so ist Eisen, wird ein anderer Theil durch Uebersättigen mit Ammoniak blau, so ist Kupfer gegenwärtig.

Zur Aufsuchung des Zinks dampft man die Lösung zur Trockne, nimmt in Wasser auf, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtrirt ab, kocht zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, setzt Kalihydratlösung hinzu bis zur alkalischen Reaction, filtrirt, wenn sich Flocken von Eisenhydroxyd ausgeschieden haben sollten, ab, und gibt zu dem Filtrat Schwefelwasserstoffwasser; ein weisser Niederschlag rührt von Schwefelzink her.

Zur Aufsuchung des Arsens und Antimons schmilzt man feine Feilspäne des Zinns mit Soda und Salpeter in einem Porcellantiegel, bis alles ruhig fliesst, löst in Wasser, dem man etwas Alkohol ($^1/_3$) zugesetzt hat, decantirt durch ein Filter, kocht den Rückstand mit concentrirter Natronlauge und filtrirt; bleibt etwas ungelöst, so ist dies antimonsaures Natron. Man löst dasselbe in möglichst wenig Salzsäure, und prüft diese Lösung mit Schwefelwasserstoff; ein orangerother Niederschlag zeigt Antimon an. Um sicher zu sein, alles Zinn ausgezogen zu haben, ist es gut, den Rückstand nochmal zu schmelzen und in gleicher Weise zu behandeln, weil viel Zinn gegenüber wenig Antimon vorhanden ist.

In das Filtrat von der mit alkoholischem Wasser behandelten Schmelze leitet man, nachdem es ausgekocht und eingeengt, dann angesäuert worden, Schwefelwasserstoffgas, filtrirt die gefällten Schwefelmetalle ab, legt das Filter auf Fliesspapier, um den grössten Theil des Wassers

aufsaugen zu lassen, trocknet rasch und scharf, reibt dann einen Theil des Niederschlags mit einem Gemenge von gleichen Theilen Soda und Cyankalium zusammen, bringt alles in ein an einem Ende zu einer Kugel ausgezogenes Glasröhrchen, überschüttet mit dem sechsfachen des trockenen Gemenges und schmilzt über einer Weingeistlampe. Die Kugel darf nur zur Hälfte gefüllt und die Reagentien sowie das Röhrchen müssen völlig trocken sein. Ein Metallspiegel im Glasrohr rührt von Arsen her. Dieselbe Prüfung kann man unmittelbar mit der angesäuerten Lösung im Marsh'schen Apparat vornehmen.

Antimon, Arsen und Zinnoxydul wirken sehr schädlich auf die Geschmeidigkeit des Zinns, deshalb wird hier auch die quantitative Bestimmung derselben angegeben.

Bestimmung des Antimons im Zinn nach Gay-Lussac. Man erwärmt etwa 5 g der feinen Feilspäne des Zinns mit Salzsäure, gibt in kleinen Mengen Kaliumchlorat hinzu, bis zu erfolgter Lösung, und zuletzt ziemlich viel Salzsäure; dann erwärmt man längere Zeit diese Lösung, indem man einen Streifen reinen Zinns einstellt, spült dann das als schwarzes Pulver metallisch gefällte Antimon mit mässig verdünnter Salzsäure ab, filtrirt über ein gewogenes Filter, wäscht zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist, endlich mit Aether, trocknet bei 100° C. und wägt. Nach Classen und Tooky[1]) ist zur Ausfällung des Antimons Eisen in Form von Blech besser zu verwenden.

Bestimmung des Arsens im metallischen Zinn nach Gay-Lussac. Man löst das granulirte oder gefeilte Zinn in einem Gemisch von 1 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Salzsäure in gelinder Wärme auf; das Arsen bleibt ungelöst als Pulver zurück. Das Königswasser muss möglichst genau obiger Zusammensetzung entsprechen.

Bestimmung von Arsen und Antimon im Zinn[2]). Man löst das Zinn in Königswasser, gibt überschüssige Salzsäure hinzu, bringt zum Sieden und setzt so lange Natriumhyposulfid zu, bis der Niederschlag rein weiss wird und die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel opalisirt; Arsen und Antimon werden vollständig ausgefällt. Man filtrirt ab, löst den Niederschlag in Königswasser, und bestimmt darin in bereits bekannter Weise das Arsen als Ammonmagnesiumarseniat, und im Filtrat davon das Antimon. (Vohl.)

Bestimmung des Zinnoxyduls im Zinn[3]). Nachdem der Gehalt an Zinnoxydul in dem metallischen Zinn nur gering ist, muss eine grössere Menge davon zur Untersuchung genommen werden. 10 bis 12 g des fein zertheilten, am besten gefeilten Zinns werden genau abgewogen, in ein grösseres Becherglas gebracht und $^3/_4$ bis 1 Liter auf 30° C. erwärmte Eisenchloridlösung aufgegossen, oder man bringt das

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 88, S. 435.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 96, S. 240.
[3]) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1878, S. 169.

Zinn in ein das Eisenchlorid bereits enthaltendes Glas, rührt mit einem Glasstab um, bedeckt und lässt über Nacht an einem Orte stehen, wo das Glas nicht weiter erwärmt wird. Des Morgens rührt man wieder um, und sollte sich im Verlaufe der Aufnahme des Zinns die Eisenchloridlösung entfärbt haben oder lichtgrün geworden und nicht alles Zinn gelöst sein, so setzt man noch Eisenchlorid zu, rührt öfters um, und wartet ab, bis alles aufgelöst ist. Man nimmt bei jedem neuerlichen Umrühren deutlich wahr, wie nach und nach das Zinn in Lösung geht, und wenn alles gelöst, und am Boden nur mehr ein ganz schwaches dunkles Sediment zu bemerken ist, rührt man nochmals um, verdünnt mit Wasser, stellt ruhig und lässt absetzen.

Die Lösung ist, abhängig von der Concentration und Menge der zur Zersetzung genommenen Eisenchloridlösung, stets mehr weniger gelb gefärbt; eine Lösung von 20 g Eisen in 1 Liter Flüssigkeit ist passend. Ist die Lösung nach erfolgter Aufnahme des Zinns etwa zu dunkel, so kann man einige Tropfen Salzsäure und dann so viel Wasser zusetzen, bis die Flüssigkeit hinlänglich licht geworden ist, und die darin suspendirten feinen Theilchen der ausgeschiedenen Metalloxyde deutlich sichtbar sind. Nach längerem Stehen setzt sich der Rückstand ab; man filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit heissem Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, gut aus und trocknet dann das Filter. Das getrocknete Filter verascht man sammt Inhalt in einem Porcellantiegel, bringt den stark geglühten Rückstand in ein kleines Becherglas und digerirt darin mit Chlorwasserstoffsäure, bis das Unlösliche möglichst weiss geworden ist, da es immer einen Stich ins Gelbliche behält; man verdünnt dann, filtrirt über ein kleines Filterchen, wäscht mit heissem Wasser gut aus, trocknet, glüht und wägt, und bringt das Gewicht der Asche eines gleich grossen Filters, als das zuerst angewendete war, von dem erhaltenen Gewicht in Abzug. 100 Gewichtstheile des geglühten Zinnoxydes entsprechen 89,32 Theilen Zinnoxydul.

Bestimmung des Wolframs im Zinn[1]). Enthält das Zinn auch Wolfram, so findet sich dasselbe als das Hydrat seiner Säure mit dem Zinnoxydul im Rückstand von der Lösung des Zinns in Eisenchlorid; man extrahirt die Wolframsäure auf dem Filter mit warmem Ammoniak, wäscht mit Wasser gut aus und hat nun die Wolframsäure im Filtrat. Das ammoniakalische Filtrat wird dann nach und nach in einen grösseren tarirten Porcellantiegel gebracht, der Inhalt über dem Wasserbad verdunstet, sodann der Tiegel bedeckt, und anfangs schwächer, später stärker über der Lampe geglüht, hierauf abkühlen gelassen und nun sammt Inhalt gewogen. Die Gewichtsdifferenz gegen die Tara des Tiegels gibt das Gewicht der Wolframsäure, von welcher 100 Gewichtstheile 79,31 Theilen Wolfram entsprechen.

[1]) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1878, S. 171.

Bestimmung des Phosphors im Phosphorzinn. Ein Phosphorgehalt im Zinn wird in gleicher Weise ermittelt, wie dies für Phosphorkupfer angegeben wurde. (S. 294.)

Untersuchung der Broncemünzen nach E. Busse[1]). 1 g der Legur wird mit 6 cbcm Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. übergossen, 3 cbcm Wasser vorsichtig zufliessen gelassen, und das Becherglas bedeckt; nach beendigter Lösung erhitzt man zum Sieden, verdünnt mit 50 cbcm siedenden Wassers, lässt absetzen und filtrirt das Zinnoxyd ab, das man mit siedendem Wasser auswäscht, trocknet und wägt. 100 Gewichtstheile davon enthalten 78,67 Theile Zinn.

Das Filtrat wird zur Austreibung der Salpetersäure unter Zusatz von etwa 1 cbcm concentrirter Schwefelsäure verdampft, der Rückstand mit wässeriger schwefliger Säure aufgenommen, gekocht und das Kupfer mit Rhodankalium gefällt und bestimmt, wie bei „Untersuchung der Nickelmünzen" angegeben ist.

Das Filtrat von dem Kupferrhodanür wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingeengt, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, und vorhandenes Eisenoxyd abfiltrirt und gewogen; die ammoniakalische, das Zink enthaltende Lösung wird mit Schwefelammonium versetzt, das Schwefelzink abfiltrirt, getrocknet und unter Beimengen von Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen.

Arsen muss in einer zweiten grösseren Probe gesucht und auf dessen Gegenwart bei der Bestimmung des Zinns Rücksicht genommen werden. Es ist jedoch immer nur in Spuren vorhanden. Anwesenheit von Blei gibt sich bei Behandlung des Filtrats von der Zinnbestimmung zu erkennen, indem es bei dem Verdampfen desselben mit Schwefelsäure und Aufnehmen des Rückstands in Wasser als unlöslich zurückbleibt.

Es enthalten:

Deutsche Broncemünzen

1 und 2 Pfennigstücke 95 Thle. Kupfer, 4 Thle. Zinn, 1 Thl. Zink.

Schwedische, Norwegische und Dänische Broncemünzen (Münzverband 1872 bis 1875)

1, 2 und 5 Oere 95 Thle. Kupfer, 4 Thle. Zinn, 1 Thl. Zink.

---

[1]) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. 21, S. 218. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 17, S. 64.

Nickel.

Die Nickelbestimmungen sind im Allgemeinen schwierig auszuführen, doch sind sie ziemlich genau und geben befriedigende Resultate.

Zur Probe gelangen:

1) Erze. a. Nickelkies, Haarkies, Millerit (NiS) mit 64,8 Procent Nickel, messing- und speisgelb, spröd, Härte 3,5, specif. Gew. 5,2 bis 5,3. In einer an beiden Seiten offenen Glasröhre gibt das Mineral Schwefeldioxyd, vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt es leicht zu einer glänzenden, stark sprühenden Kugel. Im Glasrohr völlig abgeröstet, wird das Erz auf Kohle reducirt ohne zu schmelzen; das erhaltene Metallpulver ist magnetisch. Dasselbe Verhalten zeigt das Erz mit Soda auf Kohle, nur erfolgt die Reduction leichter. In der Oxydationsflamme ist das von Nickel gefärbte Boraxglas heiss violett, kalt rothbraun, die Phosphorsalzperle heiss röthlich, kalt gelb. In der Reductionsflamme werden die Gläser von fein zertheiltem, reducirtem Nickel trübe und undurchsichtig, bei länger fortgesetztem Erhitzen aber vereinigen sich die Metalltheilchen ohne zu schmelzen und das Glas wird klar.

b. Rothnickelkies, Nickelin (NiAs), mit 44 Proc. Nickel, kupferroth, Strich braunschwarz. Härte 5,5, specif. Gew. 7,4 bis 7,7.

c. Weissnickelerz, Chloanthit ($NiAs_2$), mit 28,2 Proc. Nickel, zinnweiss, leicht anlaufend und dabei grau werdend, spröde, Härte 5,5, specif. Gew. 6,4 bis 6,7. Gibt im Kolben ein Sublimat von Arsen und wird kupferroth, in der offenen Glasröhre gibt er arsenige Säure, auf Kohle schmilzt er leicht unter starkem Rauchen zu einem spröden Metallkorn, das mit Krystallen von arseniger Säure umgeben ist. Der Rothnickelkies verhält sich ebenso, gibt aber im Kolben kein Sublimat.

d. Antimonnickel, Breithauptit (NiSb), mit 32,2 Proc. Nickel, kupferroth, Strich rothbraun, stark glänzend, Härte 5, specif. Gew. 7,5. Vor dem Löthrohr auf Kohle ist er schwer schmelzbar, gibt einen starken Antimonbeschlag, im Glasrohr ein schwaches Sublimat von Antimon.

e. Nickelantimonkies, Antimonnickelglanz, Ullmannit ($NiSb_2 + NiS_2$), mit 27,4 Proc. Nickel, grau bis schwarzgrau, Härte 5, specif. Gew. 6,0 bis 6,5. Im offenen Glasrohr gibt er schweflige Säure

und viel Antimonrauch, auf Kohle schmilzt er und dampft stark die Kohle beschlagend.

f. Nickelglanz, Nickelarsenkies, Gersdorffit ($NiAs_2 + NiS_2$), mit 35,1 Nickel, silberweiss bis grau, Härte 5,5, specif. Gew. 6,1. Vor dem Löthrohr decrepitirt er stark, gibt im Kolben erhitzt, ein gelblichbraunes Sublimat von Schwefelarsen, in einer an beiden Enden offenen Glasröhre schweflige Säure und arsenige Säure, auf Kohle schmilzt er zu einer spröden Metallkugel.

g. Nickelblüthe, Nickeloker, Annabergit ($Ni_3As_2O_8 + 8H_2O$), mit 29,6 Proc. Nickel, mild, grünweiss bis apfelgrün, schimmernd, Strich glänzender, Härte 2,0 bis 2,5, specif. Gew. 3. Im Kolben erhitzt gibt er Wasser ab, auf Kohle schmilzt er in der inneren Flamme zu einer grauschwarzen Kugel von Arsennickel.

h. Nickelhaltige Schwefel-, Magnet- und Arsenkiese.

i. Nickelhaltige Kobalt- und Wismutherze.

2) Hüttenproducte und zwar:

a. Schlacken.

b. Speisen und Leche.

c. Gekrätz vom Hüttenbetriebe und von den das Nickel verarbeitenden Fabriken.

d. Legirungen.

e. Nickelmetall.

Nickelprobe auf trockenem Wege.

Die Nickelprobe auf trockenem Wege wurde von Plattner angegeben; bei grösserem Gehalt an Kupfer in der Probesubstanz wird die Bestimmung ungenau. Die Probe umfasst die folgenden Arbeiten:

1) Ein Rösten.

2) Ein Arseniciren.

3) Ein reducirend solvirendes Schmelzen.

4) Ein solvirendes Schmelzen zur Verschlackung des Arseneisens.

5) Ein Desarseniciren.

6) Ein solvirendes Schmelzen zur Verschlackung des Kobalts.

Diese Probe ist nur dann anwendbar, wenn entweder kein oder nicht mehr Kupfer als Nickel in der Probesubstanz enthalten ist, im entgegengesetzten Falle muss das Kupfer vorher auf nassem Wege abgeschieden werden, wodurch die Probe umständlich wird.

Legirungen werden nicht geröstet, Sulfate und Erden enthaltende Probesubstanzen werden vorher auf ein Lech verschmolzen, und dieses dann wie ein Erz behandelt, wozu man bei Mangel an Schwefel in der Probepost, um eine Verschlackung von Nickel zu verhindern, etwa 1 g metallisches Arsen in Pulverform beimengt, und erst dieses Gemenge auf

Speise reducirend solvirend verschmilzt. Man wägt von der Probesubstanz, deren Nickelgehalt beiläufig bekannt sein soll, so viel ab, dass nach erfolgtem Rösten und reducirendem Schmelzen ein König von unter 1 g Gewicht erfolgt, welcher behufs vollkommener Scheidung um so leichter sein soll, je mehr Kobalt gegenwärtig ist, weil das Viertelarsenkobalt strengflüssiger ist, als die gleiche Nickelverbindung.

Das Rösten. Die Probesubstanz muss vollständig abgeröstet werden, d. h. das Röstgut darf nichts anderes, als Erden und Metalloxyde enthalten nebst geringen Antheilen basisch arsensaurer Salze des Nickels und Kobalts.

Das Arseniciren. Diese Vorbereitung bezweckt die in dem Röstgut enthaltenen Metalle an Arsen zu binden, und namentlich das Nickel und Kobalt in Arsenmetalle zu verwandeln; zu diesem Zwecke wird das Röstgut mit dem gleichen bis $1^1/_2$fachen Gewicht gepulverten Arsens beschickt, in eine bedeckte, jedoch nicht lutirte Tutte gebracht, diese in eine Muffel gesetzt und darin so lange bei heller Rothgluth erhitzt, bis bei abgenommenem Deckel sich keine Arsendämpfe oder Arsenflamme mehr zeigen. Hiebei werden aus den Metalloxyden, deren Radicale Verwandtschaft zum Arsen besitzen, unter Oxydation desselben zu Arsensuboxyd und zu arseniger Säure Metallarsenide gebildet; bei einem bedeutenderen Kobaltgehalt wird diese Operation wiederholt, weil sich das Kobalt schwerer arsenicirt als das Nickel, weshalb man, um das Arseniciren bei Uebermaass von Kobalt zu unterstützen, 10 Proc. Eisenfeile zusetzt, wo sich dann auch Arseneisen bildet, welches das schwerer schmelzbare Arsenkobalt verflüssigt. Das bei dem Arseniciren erfolgende Product ist bei genügender Menge Nickel, Eisen und Arsen flüssig, sonst nur gesintert. Das Arseniciren dauert an 10 Minuten, und wird die Tutte rückwärts in die Muffel eingesetzt, und Kohlen vorgelegt, um Luftzutritt möglichst abzuhalten. Legirungen, welche arsenicirt werden sollen, werden ausgeplättet, 0,5 g davon mit 1 g Arsen geglüht, und diese Operation nochmal unter Zuschlag von 0,5 g Arsen wiederholt.

Reducirend solvirendes Schmelzen. Das arsenicirte Gut wird nun unter Zuschlag von 10 bis 12 g schwarzen Flusses, dann etwas Glas und Borax, bei einem Bleigehalt unter Zugabe von Eisendraht unter einer Kochsalzdecke, worauf ein Stückchen Kohle gelegt wird, in einer Tutte geschmolzen; man gibt zu unterst die arsenicirte Probe, darauf den Eisendraht und darüber die übrige Beschickung. Bei eisenarmen aber bleifreien Proben werden auch noch 3 bis 4 Proc. Eisenfeile zugesetzt, um bei dem späteren oxydirenden Schmelzen das Kobalt vor Verschlackung zu schützen, allein Ueberschuss von Eisen ist nicht gut, weil es dem Kobalt und Nickel Arsen entzieht, und ein unvollständig geflossenes Korn erfolgt; bei Gegenwart von Wismuth werden 10 bis 12 Proc. granulirtes Blei hinzugegeben, um beide zu einem hinreichend weichen Korn zu vereinigen, das sich an der Unterseite des Speisekorns

findet und davon abgeschnitten wird. Ebenso bedarf es bei Gegenwart von Silber und Antimon zur Entfernung beider eines besonderen Bleizuschlags.

Solvirendes Schmelzen zur Verschlackung des Arseneisens. Das erhaltene Speisekorn wird einem dem Kupfergarmachen ähnlichen Process auf einem Spleissscherben unterworfen, wo bei Boraxzuschlag bei richtig getroffener Temperatur das Arseneisen als basisches Oxydsalz unter Abrauchen eines Theils Arsen von dem Borax gelöst wird. Dieses Schmelzen wird ebenso vorgenommen, wie bei dem Kupferspleissen angegeben wurde; nach dem Einschmelzen mit beiläufig 1 g Borax beginnt das Schuppen des Speisekönigs, d. h. das Arseneisen oxydirt sich an der Oberfläche desselben und die sich bildende Oxydschicht sinkt bei der beständigen Bewegung des Metallkorns über dessen convexe Fläche herab, was so lange geschieht, bis alles Arseneisen oxydirt und verschlackt ist, worauf das Korn blank wird, und zeigen sich schon gegen Ende der Verschlackung am unteren Rande des Korns blanke Stellen. Man nimmt jetzt den Scherben heraus, lässt den König erstarren, und löscht ihn sammt dem Scherben im Wasser ab. Die Schlacke ist dunkelgrün bis schwarz, und wenn dieses Schmelzen zu weit getrieben wurde, von verschlacktem Kobalt bläulich; bei zu viel Eisen wird dasselbe durch einmaliges, solvirendes Schmelzen nicht vollständig entfernt, und muss dann das Schmelzen wiederholt werden. Eine richtige Temperatur zu treffen ist hiebei eine Hauptbedingung, indem bei zu niedriger Temperatur das Korn erfriert, d. h. sich mit einer dicken Oxydschicht überzieht und nicht schuppt, bei zu hoher Temperatur aber bleibt das Korn beständig blank und schuppt ebenfalls nicht.

Desarseniciren. Diese Operation bezweckt, den in dem blanken, bloss Arsen, Nickel und Kobalt enthaltenden Metallkönig vorhandenen Ueberschuss von Arsen zu entfernen, was durch ein bis halbstündiges Glühen desselben in einem bedeckten Eintränkscherben zwischen Holzkohlenpulver in der Muffel geschieht, wobei sich constant bleibende Verbindungen von Viertel-Kobalt- und Nickelarsenid bilden; man wägt das geglühte Korn, glüht es in gleicher Art wieder aus, wägt dann nochmal und wiederholt diese beiden Operationen so oft, bis die beiden letzten auf einander folgenden Wägungen übereinstimmen.

Oxydirend solvirendes Schmelzen zur Verschlackung des Arsenkobalts. Der gewogene Kobaltnickelarsenkönig wird mit etwa 1 g Borax auf einem Garscherben, um das Arsenkobalt zu verschlacken, in ganz gleicher Weise, wie vorher, oxydirend geschmolzen, wobei eine höhere Temperatur angewendet werden muss, als bei der Verschlackung des Arseneisens. Das Korn bleibt jetzt blank, die Schlacke ist blau gefärbt, und wenn sich auf dem König lichtgrüne Schuppen von basischem Nickelarseniat zeigen, wird der Scherben herausgenommen, das Korn wie vorhin abgelöscht, entschlackt und gewogen. Das Viertelnickelarsenid enthält 60,7 Proc. Nickel, das Viertelarsenkobalt, dessen Gewicht

aus der Differenz der letzten und vorhergegangenen Wägung bestimmt wird, enthält 61,5 Proc. Kobalt.

Das Kobalt verschlackt schwieriger, wie Eisen, und bei viel Kobalt muss das solvirende Schmelzen wiederholt werden. Ist das resultirende Korn nicht reines Arsennickel, sondern noch kupferhaltig, so muss das Nickel vom Kupfer auf nassem Wege geschieden werden, was am leichtesten dann ausführbar ist, wenn man die Arsennickelkupferlegirung in Königswasser löst, Kupfer und Nickel mit Schwefelnatrium fällt, erwärmt, abfiltrirt, gut auswäscht, den Niederschlag vom Filter bringt, wieder löst, und das Kupfer mit Eisen ausfällt; das Gewicht desselben wird bestimmt, auf Sechstelkupferarsenid umgerechnet, und von dem letzterhaltenen Gewicht des Nickelkupferkönigs in Abzug gebracht. 100 Gewichtstheile Kupfer geben 139,3 Kupferarsenid.

Von Legirungen werden zur Nickelprobe 0,5 g, von reicheren Erzen 1 g, von ärmeren Erzen 2 bis 5 g eingewogen.

Sind nun die Probesubstanzen kupferhaltig, so muss das letzte solvirende Schmelzen in etwas abgeänderter Art vorgenommen werden, da das Kupfer als Sechstelarsenid nur dann eine constante Verbindung bleibt, wenn dasselbe mit wenigstens einer gleich grossen Menge Arsennickel in Verbindung ist. Nachdem Winkler[1]) gefunden hat, dass bei dem Treiben der Arsenverbindungen mit Phosphorsalz bei einem Zusatz von Gold, Silber oder Platin eine Kupferverschlackung stets unvermeidlich ist, so muss bei Probesubstanzen, deren Kupfergehalt grösser ist, als der Nickelgehalt, zu genauerer Bestimmung des Nickels das Kupfer auf nassem Wege abgeschieden werden; es geschieht dieses nach Winkler durch Lösen des Königs und Ausfällen des Kupfers aus der Lösung durch Eisendraht nach der schwedischen Kupferprobe, Abfiltriren und Fällen des im Filtrat enthaltenen Eisens, Nickels und Kobalts durch Aetzkali, Abfiltriren, Trocknen und Glühen des Niederschlags und Arseniciren desselben, worauf man die oben angegebenen Operationen mit dem arsenicirten Gut vornimmt. Bei Anwesenheit von viel Antimon werden die Metalle der Kupfersilber- und Goldplatingruppe durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, abfiltrirt, das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit Kaliumchlorat oxydirt, und darin endlich Eisen, Nickel und Kobalt mit Aetzkali gefällt, welchen Niederschlag man ebenfalls, wie oben angegeben, behandelt.

Ist der Kupfergehalt geringer als der Nickelgehalt, so schmilzt man auf einem Garscherben statt Borax Phosphorsalz ein, und wenn dieses ruhig fliesst, und der Scherben weissglühend ist, wird das Arsenkupfernickel mit dem sechs- bis achtfachen Gold, die man in ein Papierdütchen gewickelt hat, eingetragen. Man schliesst nun die Muffel, um rasch einzuschmelzen, öffnet dann ein wenig die Thür, und wartet das Blankwerden des mit grüner Farbe blickenden Goldkupferkorns ab,

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1863, Nr. 345.

während welcher Zeit das Nickel als basisch arsensaures Nickeloxydul in Form grüner Schüppchen über die Oberfläche des Korns herabsinkt und von dem Phosphorsalz mit gelber Farbe gelöst wird. Bei grösserem Nickelgehalt muss dieses Schmelzen mit neuen Mengen Phosphorsalz so oft wiederholt werden, bis ein reines blankes Korn erfolgt, das nicht rund, sondern flach wird. Das Korn wird verwogen; durch Abzug des Gewichts zugesetzten Goldes erfährt man den Kupfergehalt, aus dem ganzen Gewicht des Kornes nach Abzug des auf Sechstelarsenid berechneten Kupfers die Menge des Viertelnickelarsenids, woraus man den Nickelgehalt berechnet. Hat man nicht genug Gold zugesetzt, so wird ein Theil des Kupfers verschlackt, doch muss man, damit das Korn nicht zu gross wird, die Einwage des Goldes darnach regeln.

Nickelproben auf nassem Wege. Volumetrische Proben.

Diese Proben geben zwar befriedigende Resultate, sind aber nicht einfach genug und erfordern längere Uebung.

Bestimmung des Kupfers und Nickels nach Küntzl[1]). Das abgewogene Probirgut wird mit Königswasser bis zu völliger Lösung oder Zersetzung digerirt, die Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand mit salzsäurehaltendem Wasser behandelt, das Eisenoxyd mit Bariumcarbonat gefällt, absetzen gelassen und der Niederschlag abfiltrirt; die Fällung mit Bariumcarbonat geschieht aus dem Grunde, weil so das Eisen frei von jeder Spur Nickel und Kobalt abgeschieden wird. Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, in einem Kolben erhitzt, und zur heissen Lösung (s. Kupferprobe mit Schwefelnatrium nach Pelouze) aus einer Bürette so lange Schwefelnatriumlösung zugesetzt, bis alles Kupfer gefällt ist, was man daran erkennt, dass ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen feuchtes, reines Schwefelzink nicht mehr schwärzt, da bei Gegenwart noch ungefällten Kupfers dieses dem feuchten Schwefelzink Schwefel entzieht und sich schwarz färbt. Die verbrauchten Cubikcentimeter werden notirt und nun weiter Schwefelnatrium zugesetzt, bis alles Nickel ausgefällt ist, welchen Punkt man dadurch erkennt, dass ein ausgehobener Tropfen eine Lösung von Nitroprussidnatrium violett färbt, also Schwefelalkali im Ueberschuss vorhanden ist; man erkennt dies am besten, wenn man einen Streifen Filtrirpapiers in die zu prüfende Flüssigkeit eintaucht, wobei das Schwefelnickel auf dem Papier haften bleibt, während die Flüssigkeit weiter aufgesogen wird, und dieser feuchte Theil des Papiers, auf welchem kein

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 2, S. 373.

Niederschlag haftet, wird nun durch Betupfen mit Nitroprussidnatrium geprüft.

Die Schwefelnatriumlösung wird so verdünnt, dass 1 cbcm derselben 0,01 g Kupfer oder Nickel fällt; der Titre derselben wird auf ammoniakalische heisse Kupfer- und Nickellösung gestellt, deren Gehalt an Metall pro Volumeinheit bekannt ist, und aus den Verbrauchsmengen an Schwefelnatrium wird der Gehalt an Kupfer und Nickel berechnet.

Zur Titrestellung auf Kupfer verwendet man galvanisch gefälltes Kupfer. Reines Nickel wird dargestellt durch Sublimation reinen Nickelchlorürs, und Reduction des Sublimats in einem Strom Wasserstoffgas.

Bestimmung des Nickels und Kobalts. Ist die Probesubstanz kobalthaltig, so wird das Kobalt mit dem Nickel gefällt, und die Resultate fallen zu hoch aus; für diesen Fall ermittelt man nach der von Winkler angegebenen Methode den Kobaltgehalt (s. Kobalt) in einer Probe, in einer anderen Probe den Kobalt- und Nickelgehalt summarisch, und bestimmt das Nickel aus der Differenz.

Elektrolytische Bestimmung des Nickels. Dasselbe wird mit dem Kobalt gleichzeitig bestimmt, und nach Bestimmung des Kobalts aus der Differenz gefunden. (S. Kobalt.) Diese Methode eignet sich nach den zu Eisleben gemachten Erfahrungen vorzüglich zur Bestimmung des Nickels im Kupfernickel.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Ermittelung des Gehaltes von Nickel und Kobalt in Erzen, Lechen und Speisen nach Fresenius[1]). Das fein gepulverte Probirgut wird mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure digerirt, bis alles Lösliche gelöst ist, die Lösung zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure wiederholt zur Trockne gedampft, der Rückstand dann in Wasser und Salzsäure aufgenommen, und filtrirt. Ist der Rückstand nicht völlig weiss, so schmilzt man ihn mit saurem schwefelsaurem Kali, extrahirt die geschmolzene Masse mit Salzsäure und Wasser, und filtrirt die Lösung zu dem zuerst erhaltenen Filtrat.

Aus den genügende Menge Salzsäure enthaltenden vereinigten Filtraten wird mit Schwefelwasserstoff alles dadurch Fällbare zuerst bei 70° C., dann auch durch Einleiten bei gewöhnlicher Temperatur präcipitirt, der Niederschlag abfiltrirt und die abfiltrirte Flüssigkeit zuerst allein, dann unter Zusatz von Salpetersäure erhitzt, um alles Eisenoxydul in Oxyd zu überführen. Dann übersättigt man mit Ammoniak, filtrirt das unreine Eisenhydroxyd ab, wäscht es aus, löst es hierauf in Salzsäure, verdünnt die Lösung stark, setzt Salmiak zu, und zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur so viel einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, aber noch kein

[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 12, S. 70.

Niederschlag erkennbar wird. Beim Stehenlassen darf die Lösung nicht klar, sie muss eher trüber werden. Man erhitzt jetzt die noch etwas saure Lösung zum Kochen, wäscht den Niederschlag von basischem Eisensalz erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit siedend heissem Wasser, löst dann einen Theil des Niederschlags in Salzsäure, wiederholt dieselbe Fällung, und prüft im Filtrat davon mit Schwefelammonium, ob dasselbe völlig nickelfrei ist, um im Falle, als noch vom Niederschlag Nickel zurückgehalten würde, denselben nochmal ganz zu lösen, und in gleicher Art zu behandeln.

Die sämmtlichen Filtrate von der Fällung des Eisens werden vereinigt, mit Essigsäure angesäuert und durch Abdampfen concentrirt; scheidet sich hiebei noch etwas Eisenoxydhydrat oder Thonerde aus, wird abfiltrirt und der Niederschlag noch zweimal in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak im Ueberschuss gefällt. Die genügend eingeengten, vereinigten Filtrate werden mit kohlensaurem Natron bis zu deutlich alkalischer Reaction versetzt, hierauf Essigsäure bis zu starkem Vorwalten derselben, zu der klaren Lösung noch 30 bis 50 cbcm Natriumacetatlösung (1 : 10) zugegeben und in die bis auf 70° C. erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis dieselbe stark danach riecht. Der Niederschlag von Schwefelnickel und Schwefelkobalt wird abfiltrirt und getrocknet, das Filtrat eingedampft, Schwefelammonium und Essigsäure zugesetzt, und so noch häufig eine zweite kleine Fällung dieser Schwefelmetalle gewonnen. Das Filtrat davon ist der Sicherheit wegen in gleicher Art noch einmal zu prüfen.

Das getrocknete Schwefelnickel und Schwefelkobalt wird mit Königswasser in Lösung gebracht, das Filter verascht, die Filterasche dazu gegeben, zur Verjagung der Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne gebracht, mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, filtrirt und am besten in einer grossen Platinschale mit reiner Kalilauge gefällt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser zuerst durch Decantation, dann durch Filtration ausgewaschen, getrocknet, dann bis zur völligen Einäscherung des Filters geglüht, und in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom bis zu constantem Gewicht geglüht. Die reducirten Metalle werden nun mit siedendem Wasser behandelt, und wenn das Waschwasser alkalische Reaction zeigt, oder Chlor oder Schwefelsäure enthält (Prüfung mit Silber- und Barytsalz nach dem Ansäuern), so müssen die Metalle mit Wasser weiter ausgekocht und dann nochmal in gleicher Art wie früher geglüht werden. Die Metalle werden nun in Salpetersäure gelöst, wobei gewöhnlich etwas Kieselerde ungelöst zurückbleibt; man filtrirt diese Kieselerde ab, wäscht gut aus und bestimmt das Gewicht derselben. Die salpetersaure Lösung wird mit Ammoniak fast neutralisirt, dann Ammoniumcarbonat im Ueberschuss zugesetzt, der gewöhnlich entstehende geringe Niederschlag von Thonerde und Eisenhydroxyd abfiltrirt, wieder in Salzsäure gelöst, und in gleicher Weise gefällt, sodann wieder filtrirt, getrocknet, erst nur so,

dann im Wasserstoffstrom geglüht, und dessen sowie das Gewicht der Kieselerde von dem Gewicht der Metalle in Abzug gebracht.

Die ammoniakalischen Filtrate werden zur Trockne gedampft, die Ammoniaksalze durch gelindes Glühen entfernt, der Rückstand in Salzsäure mit wenig Salpetersäure gelöst, und wenn nur wenig Kobalt zugegen ist, dieses mit Kaliumnitrit abgeschieden, dasselbe abfiltrirt und gewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kalilauge gefällt und das Kobalt wie oben als Metall bestimmt; die Differenz gegen das Gewicht beider Metalle ergibt den Nickelgehalt. Wenn dagegen viel Kobalt zugegen ist, wird die Lösung der Chlormetalle mit Cyankaliumlösung im Ueberschuss versetzt, und aus der Flüssigkeit nach Zusatz reiner Kalilauge das Nickel durch Erwärmen mit Brom als schwarzes Hydroxyd gefällt und ebenfalls als Metall bestimmt, wo sich dann aus der Differenz der Gewichte der Kobaltgehalt ergibt.

Bestimmung des Kobalts und Nickels bei Gegenwart von Zink. Das Zink wird bei dem vorher angegebenen Verfahren von den beiden Metallen Nickel und Kobalt nicht vollständig entfernt. Ist daher Zink gegenwärtig, so versetzt man die durch Auflösung des Schwefelnickels und Schwefelkobalts erhaltene salzsaure Lösung, nachdem man sie stark eingeengt hat, mit so viel kleinkrystallisirtem reinem Salmiak, dass auf 0,2 g Zinkoxyd etwa 5 g Salmiak kommen, trocknet auf dem Wasserbade ein, und erhitzt dann vorsichtig, bis aller Salmiak und damit alles Zink entfernt ist. Bei diesem Glühen hat man nicht den geringsten Verlust an Nickel oder Kobalt; der Rückstand wird in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, der grösste Theil der überschüssigen Säure verdampft, mit Kalilauge gefällt, und das Präcipitat behandelt, wie vorher angegeben wurde.

Bestimmung des Nickels in Kiesen und Lechen nach S. Chenay und S. Richards[1]). Man löst die zu untersuchende Substanz in Königswasser, leitet genügend lange Schwefelwasserstoff ein und filtrirt ab; hierauf kocht man zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, und setzt Ammoniak zu, bis ein bleibender schwacher Niederschlag entsteht, versetzt dann mit Essigsäure bis zur Lösung des Niederschlags, kocht die Flüssigkeit, und fügt Natriumphosphat im Ueberschuss hinzu. Das weisse Präcipitat von Ferriphosphat wird abfiltrirt, mit heissem, Essigsäure enthaltendem Wasser gewaschen, das Filtrat zum Sieden erhitzt, und nun Aetzkali bis zu deutlichem Wahrnehmen von Ammoniakgeruch zugegeben, absetzen gelassen, das Nickelphosphat abfiltrirt und ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Ammon übersättigt, und das Nickel durch Elektrolyse bestimmt (s. Kobalt). Bei mehr als 3 Proc. Nickel in der Probe muss der Eisenniederschlag nochmals gelöst und gleich behandelt werden; das Natriumphosphat muss concentrirt sein, und ist es gut, dasselbe vor dem Zusatz zu erhitzen.

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1878, S. 41.

Untersuchung des Nickels.

Qualitative Prüfung. Das Nickel ist gewöhnlich mit Eisen, Blei, Kobalt, Kupfer und Arsen verunreinigt. Die Bestimmung eines Arsengehaltes ist die wichtigste, weil ein solcher die Legirungen des Nickels und das Metall spröde macht, und arsenhaltige Nickellegirungen an der Luft bald schwarz anlaufen. Die Aufsuchung dieser Metalle geschieht in derselben Weise, wie schon einigemale bei Prüfung anderer Metalle auf ihre Verunreinigungen angegeben wurde.

Kohlenstoff im metallischen Nickel wird in gleicher Weise bestimmt, wie dies bei „Eisen" angegeben wurde. 5 bis 10 g des Metalls in fein zertheiltem Zustande werden mit Kupferammoniumchlorid digerirt; die Lösung ist in etwa 3 Tagen beendet.

Untersuchung von Nickelmünzen nach E. Busse[1]). Man löst 1 g der fein gefeilten Legur in 10 cbcm Salpetersäure von 1,18 specif. Gew., versetzt die Lösung mit 1 cbcm concentrirter Schwefelsäure und dampft zur Trockne; bei dem Aufnehmen des Rückstandes in wenig Wasser bleibt ein etwaiger Gehalt an Blei ungelöst zurück. Man filtrirt das allenfalls vorhandene Bleisulfat ab, kocht das Filtrat mit 50 cbcm wässeriger schwefliger Säure und setzt eine Lösung von 2 g Rhodankalium hinzu, worauf man 12 Stunden absetzen lässt. Der Niederschlag von Kupferrhodanür wird über ein gewogenes Filter abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, 12 Stunden hindurch bei 110° C. getrocknet und sammt dem Filter gewogen. 100 Gewichtstheile desselben enthalten 52,20 Theile Kupfer.

In das von der Ausfällung des Kupfers verbliebene Filtrat leitet man Schwefelwasserstoffgas, um vorhandenes Arsen zu fällen, das man entweder als Schwefelarsen oder als Ammonmagnesiumsalz bestimmt. Das hievon erfolgende Filtrat wird zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs ausgekocht und unter Zusatz von 10 cbcm Salpetersäure zur Trockne gedampft, der Rückstand in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser aufgenommen und in 100 cbcm einer 10procentigen, in einer Platinschale zum Sieden erhitzten Natronlauge gegossen, aufgekocht, mit Wasser verdünnt, wieder zum Kochen erhitzt, der Niederschlag von Nickelhydroxyd absetzen gelassen, abdecantirt, der Rückstand in der Schale dreimal mit je 200 cbcm Wasser ausgekocht, hierauf abfiltrirt, getrocknet, geglüht, sodann das geglühte Nickeloxydul mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und endlich gewogen. 100 Gewichtstheile davon enthalten 78,67 Nickelmetall.

---

[1]) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate, Bd. 21, S. 218. Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 17, S. 53.

Ein nie fehlender Eisengehalt wurde mit dem Nickel gefällt; durch zweimaliges Lösen des geglühten Nickeloxyduls und Wiederausfällen mit Ammoniak kann das Eisen als Oxyd getrennt und bestimmt werden.

Bei dem Auflösen der Nickelmünzlegur bleiben manchmal schwarze, auf der Flüssigkeit schwimmende Flitterchen ungelöst; dieselben sind Schwefelnickel, das sich erst bei Zusatz von Salzsäure löst. Grössere Mengen Schwefel werden in einer separaten grösseren Probe als Bariumsulfat bestimmt.

Die deutschen Nickelmünzen, 5 und 10 Pfennigstücke, enthalten 25 Theile Nickel und 75 Theile Kupfer.

Kobalt.

Das metallische Kobalt findet in der Technik keine Anwendung, wohl aber das Oxydul dieses Metalls in Verbindung mit Kieselsäure und Kaliumsilicat als Farbe, Blaufarbenglas, Smalte, und es handelt sich bei den Kobaltproben auf trockenem Wege bloss um Ermittelung der tingirenden Kraft der zu untersuchenden Erze und Reinheit der von den probirten Substanzen erhaltenen Farbe.

Die der Untersuchung zu unterwerfenden Körper sind hauptsächlich folgende:

1) Erze.

a. Speiskobalt, Smaltin ($CoAs_2$) mit 28,2 Proc. Kobalt, zinnweiss bis grau, nicht stark glänzend, spröde, Strich schwarzgrau, Härte 5,5, specif. Gewicht 6,4 bis 7,3. Im Kolben erhitzt gibt er ein schwaches Sublimat von metallischem Arsen, in einer an beiden Enden offenen Glasröhre ein solches von arseniger Säure, auf Kohle schmilzt er leicht unter starkem Arsengeruch zu einer spröden, grauen, magnetischen Kugel.

b. Tesseralkies, Arsenikkobaltkies, Skutterudit ($CoAs_3$) mit 20,8 Proc. Kobalt, röthlich silberweiss, oft gelblich angelaufen, spröde, Härte 5,5, specif. Gewicht 4,8 bis 5,0. In einer Glasröhre erhitzt gibt er ein starkes Sublimat von arseniger Säure, im Kolben erhitzt ein solches von metallischem Arsen, vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt er zu einer spröden, metallischen Kugel.

c. Glanzkobalt, Kobaltin ($CoAs_2 + CoS_2$) mit 35,5 Proc. Kobalt, röthlich silberweiss, manchmal grau angelaufen, stark glänzend, spröde, Strich grauschwarz, Härte 5,5, specif. Gewicht 6,0. In einem an beiden Enden offenen Glasrohr erhitzt, entwickelt er schweflige und arsenige Säure, im Kolben geglüht gibt er nichts, auf Kohle entwickelt er starken Arsengeruch und schmilzt zu einer grauen, schwach magnetischen Kugel. Mit Borax geschmolzen ertheilt er der Probe in der Oxydations- und Reductionsflamme eine rein smalteblaue Farbe, bei viel Kobalt ist die Probe fast schwarz und kann durch Verreiben derselben die blaue Farbe des Glases hervorgerufen werden.

d. Kobaltkies, Linneit (Co_3S_4) in reinem Zustande mit 57,9 Proc. Kobalt, röthlich silberweiss, spröde, Härte 5,5, specif. Gewicht 4,8 bis 5,0. In einer einerseits geschlossenen Glasröhre gibt er ein Sublimat von Schwefel, in einer ganz offenen Glasröhre viel schweflige Säure, auf Kohle schmilzt er leicht zu einer auf der Oberfläche mit einer Oxydhaut überzogenen, dem Magnet folgenden Kugel. Manche Varietäten dieses Erzes enthalten mehr Nickel als Kobalt.

e. Kobaltblüthe, Erythrin ($Co_3As_2O_8 + 8\,H_2O$) mit 29,4 Proc. Kobalt, pfirsichblüthroth, Strich blassroth, mild, Härte 2,5, specif. Gewicht 3. Im Kolben erhitzt gibt er Wasser ab und wird blau, bei Eisengehalt grün oder braun, auf Kohle schmilzt er in der inneren Flamme unter Arsendämpfen zu einer grauen, spröden Kugel.

f. Erdkobalt mit bis 20 Proc. Kobalt und viel Manganperoxyd.

g. Kobalthaltige Nickelerze.

Mit Borax vor dem Löthrohr behandelt geben sämmtliche Kobalterze die bei Kobaltin angegebene Reaction.

2) Hüttenproducte, namentlich Speisen.

Kobaltproben auf trockenem Wege.

Probe auf Blaufarbenglas. (Smalte.) Diese Probe besteht in einem rein solvirenden Schmelzen, wobei es auf eine möglichst vollständige Lösung des in der Probesubstanz enthaltenen Kobaltoxyds ankommt, und man will durch dieselbe ermitteln, welche tingirende Kraft bei einem bestimmten Röstgrad das Probirgut hat und bei welchem Röstgrade die schönste und reinste Farbe erzielt werden kann.

Zu diesem Behufe werden eine bestimmte Anzahl Proben, abhängig von dem Kobaltgehalt, je zu 2 bis 3 g abgewogen, eine Post in rohem Zustande belassen, die anderen aber derart geröstet, dass je eine Probe etwa $^1/_4$ Stunde länger in der Muffel verbleibt, als die vorhergehende, die letzte aber wird unter Anwendung wiederholten reducirenden und oxydirenden Röstens todtgeröstet. Die einzelnen Posten werden nun getheilt, wovon die eine Hälfte zur Probe auf die Farbenintensität, die andere zur Probe auf die Reinheit des Farbentons dient.

Probe auf die Farbenintensität. Das abgewogene Röstgut wird mit verschiedenen, d. h. von jeder Post werden gleiche abgewogene Mengen mit verschiedenen Mengen höchst reinen, von Metalloxyden freien, gebrannten und feinst gepulverten Quarzes beschickt, wovon man das 1- bis 16fache Gewicht des Erzes nimmt, und hienach 2-, 6-, 10-sandige etc. Proben unterscheidet; die so beschickten Proben werden noch mit dem halben Gewicht reiner Pottasche gemengt, so dass deren Zusatz gleich ist der Hälfte des Gewichtes der Erzpost mehr dem Ge-

wichte des Quarzes; das Gemenge wird in kleinere Thontiegel gebracht und in der Muffel so lange geschmolzen, bis sich alles zu einem klaren, ruhig fliessenden Glase aufgelöst hat. Man nimmt dann mit einer Zange einen Theil des Glases heraus, schreckt in Wasser ab, und pulvert dieses Pröbchen durch Stossen in einem blanken Stahlmörser, um eckige Körnchen zu erhalten, da die Farben durch Zerreiben ein schmutziges Ansehen annehmen; man siebt dann das Feine ab, bringt es neben vorräthige Musterfarben auf reines, weisses Papier, drückt die beiden neben einander liegenden Proben eben, und vergleicht vorläufig in dieser Weise mit den zunächst übereinstimmenden Proben. Bei je grösserem Sandzusatz eine Probe mit einer bestimmten Musterfarbe übereinstimmt, um so reicher ist das Erz, und wird dem entsprechend auch sein Preis bestimmt.

Probe auf die Reinheit des Farbentons. Zu jeder Probepost wird nur das dreifache Gewicht des Erzes an Quarz und die Hälfte von dem Gewicht des Gemenges an Pottasche genommen, in gleicher Weise, wie vorher angegeben, von dem völlig geflossenen Glase Probe geholt, diese in gleicher Weise behandelt, und beurtheilt, welche Probe die schönste und reinste Farbe gibt, was bei lichteren Farben besser zu erkennen ist.

Für ein richtiges Vergleichen der Farbenintensitäten aber ist es nothwendig, dass die zu vergleichenden Pulver einen gleichen Grad von Trockene oder Feuchte besitzen, da feuchtere Muster dunkler erscheinen, dann dass dieselben von gleicher Korngrösse sind, weil feineres Korn desselben Glases eine lichtere Farbe zeigt, als gröberes Korn. Zu diesem Zweck trocknet man zuerst die beiden zu vergleichenden Pulver völlig, und lässt sie dann $^1/_2$ Tag ausserhalb des Trockenapparates stehen, wo sie einen gleichen Grad von Feuchtigkeit annehmen. Von diesem Pulver wird etwas auf einem mit reinem Papier bespannten Brettchen ausgebreitet, mit einem glatten Spatel eben gedrückt, und eine kleine Messerspitze voll von dem Musterglas darauf gethan, mit dem flach gehaltenen Spatel eingedrückt und die Farben verglichen, wobei das Local, worin diese Prüfung vorgenommen wird, nicht direct von dem Sonnenlicht beschienen werden darf; man wiederholt dann diese Probe, indem man in derselben Art etwas von dem Probenpulver in das Musterglas eindrückt, wodurch sich Unterschiede erkennen lassen, wozu aber viel Uebung und ein gutes Auge gehört. Die Korngrösse wird bei jedem dieser Versuche mit einer Loupe untersucht, weshalb die Proben durch dieselben Siebe gesiebt oder in ganz gleicher Weise geschlämmt werden müssen.

Die Farbenintensität ist abhängig von dem Kobaltoxydulgehalt, welcher in dem Glase gelöst ist, und sind 9 bis 10 Proc. davon die höchsten Hälte.

Die Reinheit der Farbe aber wird von der Anwesenheit einiger Metalloxyde beeinflusst, wovon Nickel- und Eisenoxydul, dann Kupfer- und Manganoxyd die schädlichsten sind; Nickeloxydul färbt das Glas

violett bräunlich, und wenn in geringer Menge gegenwärtig, röthlich, Eisenoxydul färbt bouteillengrün, Manganoxyd violett, Kupferoxyd grün, Kupferoxydul roth. Weniger schädlich sind Eisenoxyd (färbt Gläser gelb), Manganoxydul, Blei- und Wismuthoxyd. Erden sollen bloss die Intensität der Farbe beeinflussen, wogegen aber Ludwig angibt, dass Barit die Farbe erhöht, jedoch ins Indigblaue stimmt, Natron, Kalk und Magnesia aber die Farbe stark herabdrücken, und ins Röthliche ziehen, und Thonerde zwar nicht die Reinheit, aber die Stärke des Farbentons beeinträchtigt.

Aus diesem Grunde werden die einzelnen Probeposten verschieden lange geröstet, weil bei schwächerer Röstung sich Nickel und Kupfer später oxydiren, und in Verbindung mit dem nicht abgerauchten Arsen der Erze bei dem nachherigen Schmelzen als Speise abgeschieden werden; einen zu hohen Eisenoxydulgehalt kann man durch Zusatz arseniger Säure bei dem Schmelzen unschädlich machen, indem Eisenoxyd gebildet wird, welches weniger tingirt, so wie hier hauptsächlich das oxydablere Eisen durch die bei dem Rösten gebildeten niederen Oxyde von Nickel und Kupfer oxydirt, und diese dafür in Verbindung mit Arsen als Speise abgeschieden werden. Man darf deshalb Nickel und Kupfer enthaltende Erze nicht zu stark rösten, und die besten Gläser erhält man aus reinen, oder eisenhaltenden, aber dann todtgerösteten Erzen. Erdkobalt, sowie einige Kobaltsalze brauchen nicht geröstet zu werden.

Die Smalte ist eine hoch silicirte Verbindung von Kobaltoxydulkali, welchem stets etwas Wasserglas beigemengt ist, wodurch die Smalte in technischer Beziehung an Werth gewinnt, doch darf der Wasserglasgehalt nie viel über ein Procent betragen, weil die Smalte sonst im Wasser Knötchen bildet, und das Glas selbst trübe und unansehnlich wird. Gute Smalte lässt sich ballen, ist nicht sandig und wird durch Säuren nicht verändert; bei dem Abschlämmen der Smalte werden die feineren Theilchen längere Zeit suspendirt erhalten, und nach einiger Zeit setzt sich daraus ein ganz feines Glaspulver von lichterer, weniger reiner Farbe ab, das man Eschel nennt, während das Kobaltglas Couleur benannt und je nach dem Kobaltgehalt und dem Korn verschieden bezeichnet wird.

Untersuchung des Safflors. Unter Zaffer oder Safflor versteht man ein Gemenge von abgerösteten Kobalterzen mit Quarz oder bloss abgeröstetes Kobalterz allein, welche fein gepulvert unter diesem Namen in den Handel gesetzt werden. Man prüft denselben auf seine Reinheit, indem man eine gewogene Menge des feinst geriebenen Pulvers mit dem vierfachen Gewicht eines aus gleichen Theilen bestehenden Gemenges von Salpeter und calcinirter Soda aufschliesst, die Schmelze in warmem Wasser aufnimmt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure ansäuert, zur Trockne dampft, die in Lösung gewesene Kieselerde abfiltrirt und im Filtrat mit Chlorbarium die Schwefelsäure fällt; nach Abfiltriren des Bariumsulfats fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das

Arsen, welches als Natriumarseniat in der Lösung enthalten war. Aus dem Gewicht der Niederschläge berechnet man den Gehalt an Arsen und Schwefelsäure.

Den vom Aufschliessen verbliebenen Rückstand digerirt man mit Salzsäure, dampft zur Trockene, nimmt in saurem Wasser auf und filtrirt die Kieselerde ab; im Filtrat müssen die Metalloxyde auf analytischem Wege geschieden werden. (Siehe analytische Bestimmung von Nickel und Kobalt nach Fresenius bei „Nickel".)

Kobaltproben auf nassem Wege. Maassanalysen.

Ausfällung des Kobalts aus salzsaurer Lösung als Oxydhydrat mittelst Chamäleon nach Winkler[1]. Man bringt eine genau gewogene Menge der Probesubstanz in Lösung, leitet genügend lange Schwefelwasserstoff ein, wodurch die Metalle der fünften und sechsten Gruppe ausgefällt werden, filtrirt ab, oxydirt im Filtrat das Eisenoxydul durch Kaliumchlorat, kocht hierauf zur Austreibung des freien Chlors, und fällt das Eisen mit Natriumacetat. Man filtrirt ab, wäscht gut aus, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und theilt dasselbe in mehrere gleiche Theile, in deren einem man das Nickel und Kobalt zusammen mit Schwefelnatrium in der nahe zum Sieden erhitzten Lösung bestimmt (siehe maassanalytische Bestimmung des Nickels), diese Bestimmung aber zur Controle zweimal vornimmt, die anderen Partien der Lösung aber versetzt man zur Ausfällung etwa vorhandener Schwefelsäure mit Chlorbarium, und setzt ohne abzufiltriren beliebig viel frisch gefälltes Quecksilberoxyd hinzu, worauf man mit Chamäleon titrirt, bis die Lösung bleibend roth gefärbt ist. Bloss das Kobaltoxydul wird oxydirt und niedergeschlagen, das Nickeloxydul bleibt unverändert; die auf Kobalt zu titrirende Lösung aber muss kalt sein.

Gegenwart von Mangan, welches in gleicher Weise gefällt wird, beeinträchtigt die Resultate dieser Probe. Phosphorsäure, Arsensäure, Salpetersäure und Chlorsäure verhindern, Schwefelsäure verlangsamt die Reaction. Essigsäure muss abwesend sein. Die Wirkung des Quecksilberoxyds ist nicht bloss eine chemische, indem dasselbe seinen Sauerstoffgehalt gegen den Chlorgehalt des Kobaltoxydsalzes umtauscht, wodurch das Kobalt als Hydroxyd durch Chamäleon gefällt wird:

$$6\,CoCl_2 + 5\,HgO + 2\,(K_2MnO_4) + 11\,H_2O = 3\,[Co_2(HO)_6] + 2\,(MnH_2O_3) + 5\,HgCl_2 + 2\,KCl,$$

sondern auch eine mechanische derart, dass das schwerere und massigere Quecksilberoxyd bei dem Umschwenken das feine sich schwer absetzende

[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 3, S. 265 und 429.

Kobalthydroxyd mitreisst, wodurch sich die Flüssigkeit leicht und um so leichter klärt, je mehr man sich der Beendigung der Kobaltfällung nähert. Man löst zur Probe etwa 1 g der zu prüfenden Substanz, verdünnt auf $^1/_2$ Liter, und nimmt davon 100 cbcm zur Prüfung, welche vorher durch Zusatz von Wasser auf etwa $^1/_4$ Liter gebracht werden. Langsames Klären der Lösung wird durch frischen Zusatz von Quecksilberoxyd befördert. Die Chamäleonlösung hat einen passenden Titre, wenn man 5 bis 6 g krystallisirtes Kaliumpermanganat zu 1 Liter löst; der Titre des Chamäleons muss auf reines Kobalt gestellt sein, weil auch etwas Kobaltoxydul mechanisch mitgefällt wird, und bei der Titrebestimmung auf reines Metall dieser Fehler wegfällt. Zur Erlangung richtiger Resultate ist es empfehlenswerth, das Chamäleon unter fortwährendem Umrühren eintröpfeln zu lassen, nicht in grösseren Mengen auf einmal zuzusetzen; sobald bleibende Röthung der Lösung eingetreten ist, notirt man den Verbrauch an Chamäleon. Nach längerem Stehen verbleicht die Farbe; die Endreaction ist deutlich und scharf. Die Chamäleonlösung muss rein, frei von Kaliumcarbonat und aus umkrystallisirtem Salz bereitet sein.

Darstellung reinen metallischen Kobalts nach Winkler. In einen grossen Platintiegel mit durchbohrtem Deckel und Gaszuführungsrohr setzt man einen glattglasirten Porcellantiegel von entsprechender Grösse, und füllt ihn bis zum dritten Theil mit umkrystallisirtem, nickelfreiem Purpureokobaltchlorid; man lässt nun einen raschen Strom gereinigtes Wasserstoffgas durch den Tiegel gehen, und erhitzt denselben erst gelinde, dann nach Verdampfung des meisten Chlorammoniums stärker, und zuletzt bis zum heftigsten Glühen. Das Glühen wird so lange fortgesetzt, als noch Salzsäuregas dem Tiegel entströmt, was man an der bläulichrothen Färbung der aus dem Tiegel herausbrennenden Gasflamme erkennt, und lässt man schliesslich im Wasserstoffstrom erkalten. Die Wandung des Porcellantiegels ist mit einem dünnen Blech von glänzendem metallischem Kobalt belegt, welches sich leicht ablösen lässt und als absolut rein bezeichnet werden kann. Von diesem Blech schneidet man sich Streifen für die Titrebestimmung, löst sie in warmer Salzsäure, verdünnt mit kaltem Wasser, versetzt mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, und titrirt mit Kaliumpermanganat.

Bereitung des Quecksilberoxyds. Man fällt eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Aetzkali, wäscht den Niederschlag gut aus, und bewahrt ihn als nassen Schlamm in einer Flasche auf.

Maassanalytische Bestimmung des Kobalts bei Gegenwart von Arsensäure[1]). Die Bestimmung des Kobalts nach dem eben angegebenen Verfahren gibt, wie oben ausgesprochen wurde, nur dann richtige Resultate, wenn alle Sauerstoffsäuren abwesend sind, demnach auch Arsensäure; Arsen kommt aber mit dem Kobalt sehr häufig vor,

[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 7, S. 48.

und eine Abscheidung desselben macht die Probe umständlich. Ein Eisenoxydgehalt der Probesubstanz ist überhaupt ohne Einfluss auf die Probenresultate, bei Anwesenheit von Arsensäure aber wirkt er sogar günstig, indem nach Zusatz von Quecksilberoxyd das niederfallende Eisenhydroxyd die Arsensäure bindet und dieselbe dadurch unwirksam macht. Wenn nun die Probesubstanz nicht genug Eisen für die vorhandene Arsensäure hat, oder wenn man sicher sein will, alle Arsensäure entfernt zu haben, so setzt man zu der Probelösung einige Cubikcentimeter einer chlorürfreien Eisenchloridlösung, und zwar so viel, dass auf 1 Theil vorhandener Arsensäure etwa 1 Theil Eisenoxyd kommt, weshalb der Eisengehalt der Ferrichloridlösung bekannt sein muss. Bei zu viel Arsensäuregehalt, wenn z. B. neben Arsenkobalt auch viel Arsennickel in der Probesubstanz enthalten ist, muss jedoch der Arsengehalt durch Fällung mit Schwefelwasserstoff vorher entfernt werden.

Wenig Kobalt neben viel Nickel wird am besten derart bestimmt, dass man das Kobalt mit Kaliumnitrit abscheidet, den Niederschlag, ohne ihn viel zu waschen, mit Salzsäure zur Trockne bringt, und die wässerige Lösung mit Chamäleon titrirt.

Colorimetrische Methode der Kobaltbestimmung. Eine solche wurde von Bodemann in Vorschlag gebracht [1]), findet aber keine Anwendung. Ueber colorimetrische Methoden zur Bestimmung von Kobalt und Nickel kann noch in „Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 5, S. 435 et sequent." nachgesehen werden.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts.

Bestimmung des Kobalts durch Elektrolyse. Nach im Laboratorium zu Eisleben vorgenommenen Versuchen eignet sich diese Methode der Bestimmung des Kobalts sehr gut bei Untersuchung von Krätzkupfern, Speisen etc. [2]). Man löst 1 bis 2 g der Probesubstanz in Königswasser unter Zusatz von 4 cbcm mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure, dampft ab, verjagt vorsichtig die freie Säure, und verfährt überhaupt zunächst, wie bei der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers angegeben wurde. Die Fällung des Kobalts aber geschieht aus der ammoniakalischen Lösung des Chlorids. Nach Abscheidung des Kupfers wird die alles Nickel und Kobalt enthaltende Lösung mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure abgedampft, zuletzt über dem Wasserbad zur Trockne gebracht, hierauf mit heissem Wasser aufgenommen, verdünnt, und Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzugefügt; der Eisenniederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, dem Filtrat 15 cbcm Ammoniak zugesetzt, gut umgerührt, und der gewogene Platincylinder ein-

[1]) Dessen „Probirkunst" 1845, S. 292.
[2]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 11, S. 10.

gehängt. Man setzt so viel Wasser zu, dass der Platincylinder ganz von der Lösung bedeckt ist, und lässt jetzt die Batterie einwirken. Die blaue ammoniakalische Lösung wird entfärbt, und wenn alles Nickel und Kobalt ausgefällt ist, wovon man sich überzeugt, wenn man ein Pröbchen der Lösung mit Schwefelammonium prüft, löst man die Klemmschrauben, wäscht den Platincylinder in heissem Wasser, dann mit Alkohol, trocknet und wägt.

Das Kobalt und Nickel setzen sich im Innern des Platincylinders ab.

Will man das Kobalt allein bestimmen, so löst man die Metalle in möglichst wenig Salzsäure, trennt das Kobalt mit Kaliumnitrit, löst den Niederschlag in wenig Salzsäure, verdünnt, versetzt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss, rührt gut um, und scheidet nun elektrolytisch das Kobalt allein ab. Auf die völlige Abscheidung prüft man wie oben; die Menge des Nickels ergibt sich aus der Differenz beider Bestimmungen.

Grössere Mengen Eisen müssen mehrmal gefällt, filtrirt und wieder gelöst werden, um alles Kobalt und Nickel auszuziehen, was umständlich ist; man kann auch so verfahren, dass man den Niederschlag von Eisenhydroxyd gut absetzen lässt, dann die Spirale von Platin und den Platinmantel einsetzt, und den galvanischen Strom genügend lange (12 Stunden) wirken lässt; nach Abscheidung beider Metalle setzt man vorsichtig etwas Salzsäure bis zur Lösung des Eisenoxydes, hierauf schnell wieder Ammoniak zu, und lässt den Strom fortwirken, wo sich dann die mit dem Eisen niedergefallenen Mengen Nickel ebenfalls ausscheiden. Erwärmen vor der Elektrolyse befördert die Wiederlösung des Eisenoxyds, und befindet sich in Folge der mehrmaligen Fällung des Eisenhydroxydes viel Salmiak in der Lösung, so muss dieselbe abgedampft und der grösste Theil des Ammoniaksalzes durch Erhitzen vertrieben werden, da sonst die elektrolytische Bestimmung des Kobalts und Nickels nicht gelingt.

Die Flüssigkeit, worin das Nickel und Kobalt elektrolytisch bestimmt werden sollen, muss stets etwas überschüssiges Ammoniak enthalten; der spiralförmig gewundene Platindraht erhält dann einen Fuss, der in eine liegende Spirale mit vielen Windungen endigt. Bei Gegenwart von Mangan hauptsächlich empfiehlt es sich, das Eisenhydroxyd vor der Elektrolyse zu entfernen, und überhaupt dann, wenn das Eisen quantitativ bestimmt werden soll. Das Mangan scheidet sich bei der Elektrolyse in oxydirtem Zustande an der Oberfläche der Probeflüssigkeit in Gestalt leichter brauner Flocken oder als Schaum ab; Zink muss, wenn es in der Probesubstanz enthalten ist, vor der Elektrolyse abgeschieden werden, da es sich aus ammoniakalischer Lösung ebenfalls, aber nur lose am Platinmantel absetzt. Eben so, wie aus der ammoniakalischen Lösung der Chloride, geschieht die elektrolytische Bestimmung aus schwefelsauren Lösungen vollständig; eine Abscheidung des Arsens vor der elektrolytischen Bestimmung des Nickels ist nicht nothwendig.

Wismuth.

Das eigentliche Wismutherz ist gediegen Wismuth; es ist röthlich weiss, mild, nicht dehnbar, Härte 2,5, specif. Gew. 9,6 bis 9,8. Das metallische Wismuth ist auf Kohle vor dem Löthrohr leicht schmelzbar und beschlägt dieselbe, indem es sich verflüchtigt, gelb.

Wismuthglanz, Wismuthin (Bi_2S_3) und Wismuthoker (Bi_2O_3) kommen selten vor und meist in Gesellschaft von Kobalt- und Nickelerzen. Das Wismuthoxyd wird mit Soda auf Kohle sofort reducirt, mit Borax und Phosphorsalz gibt es in der Oxydationsflamme Gläser, welche heiss gelb, kalt farblos und bei grösserem Zusatz opal- oder emailartig werden; in der inneren Flamme wird das Boraxglas anfangs trübe, nach vollständiger Reduction des Wismuths aber wieder klar.

Das Wismuth concentrirt sich aber als Nebenbestandtheil in Hüttenproducten, z. B. Speisen, Glätten, in den Testen vom Treiben und Feinbrennen des Silbers u. s. w.

Für zusammengesetztere Verbindungen muss zu Wismuthbestimmungen die chemische Analyse zur Hilfe genommen werden.

Wismuthproben auf trockenem Wege.

Saigerprobe. Dieselbe dient zur Ermittelung des Wismuthgehaltes in Erzen, welche gediegen Wismuth führen. Man bringt $^1/_2$ bis 1 Kilo des grob zerkleinten Erzes in einen am Boden mit mehreren Löchern versehenen Tiegel, bedeckt denselben, lutirt den Deckel auf und stellt den Tiegel über einen zweiten, dessen Boden nicht durchlöchert ist; beide Tiegel werden mitsammen an den Stossfugen lutirt. Der untere Tiegel wird sodann bis zu jener Höhe, wo der eingesetzte Tiegel einragt, in Sand gestellt, der obere Tiegel mit Kohlen umgeben und diese angezündet. Das Wismuthmetall saigert bei Rothgluth von der Gangart in den unteren Tiegel ab; nach einer Stunde ist meist schon die Saigerung beendet. Man räumt dann die Kohlen fort, lässt den oberen Tiegel erkalten, hebt ihn von dem unteren ab, stürzt aus diesem den Metallkönig aus und wägt ihn.

Diese Probe ist sehr ungenau, da die bei dem Saigern angewendete Temperatur schon darauf Einfluss nimmt; bei niedriger Temperatur saigert das Wismuth unvollständig aus, bei zu hoher Temperatur wird etwas davon verflüchtigt.

Probe auf Wismuth in Tutten. Diese Probe liefert bessere Resultate. Man beschickt 5 g des Erzes mit 15 g schwarzen Flusses und 5 g Borax, bedeckt mit Kochsalz, und schmilzt ein; enthält das Erz Schwefelwismuth, so wird, wie bei der Bleiprobe, ein Eisendraht hinzugegeben.

Zu Joachimsthal werden 5 g Erz mit 2 g Soda und 1 g Eisenfeilspänen unter einer Kochsalzdecke geschmolzen, wo dann die Resultate höher ausfallen und besser übereinstimmen. Gegenwart von Bleiglanz jedoch beeinträchtigt diese Resultate, weil Blei ebenfalls abgeschieden wird. Enthalten die Probeposten Arsen oder Antimon, so werden sie vorher abgeröstet oder bei viel Arsengehalt in einer bedeckten Tutte geglüht.

Probe mit Cyankalium nach Rose[1]). Derselbe gibt an, die Wismutherze mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium in einem entsprechend grossen Porcellantiegel zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser auszuwaschen, den Regulus mit Alkohol abzutrocknen und zu wägen.

Wismuthproben auf nassem Wege.

Qualitative Prüfung des Wismuths auf analytischem Wege. Das Wismuth enthält zumeist Eisen, Nickel, Kupfer, Blei und Arsen, auf welche Verunreinigungen in schon bekannter Weise geprüft wird.

Die quantitative Bestimmung des Wismuths durch die Analyse geschieht in der bei „Blei“ angegebenen Weise. Ist auch Kupfer gegenwärtig, so fällt man die salpetersaure Lösung mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss, erwärmt, filtrirt das in Lösung erhaltene Kupfer ab, und löst bei Gegenwart von viel Wismuth (oder Blei) den Niederschlag noch ein-, nöthigenfalls zweimal in Salpetersäure und fällt wieder mit kohlensaurem Ammoniak. Das Carbonat von Wismuthoxyd (Bleioxyd) wird in bekannter Art weiter behandelt, im Filtrat aber das Kupfer als Sulfür bestimmt.

[1]) Annal. d. Chem., Bd. 91, S. 104.

Antimon.

Die Proben auf Antimon auf trockenem Wege sind sämmtlich ungenau, besser sind die auf nassem Wege sich ergebenden Resultate, und zu genauen Bestimmungen führt nur eine chemische Analyse. Hüttenproducte können nur auf nassem Wege untersucht werden.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen sind:

1) Erze. a. Das wesentlichste Erz ist der Antimonit, Grauspiesglanzerz (Sb_2S_3), in reinem Zustande mit 71,4 Proc. Antimon; das Erz ist bleigrau, mild, Härte 2, specif. Gew. 4,6 bis 4,7. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und färbt die Flamme grünlich, verflüchtigt sich, und beschlägt die Kohle weiss; in einem Kölbchen erhitzt, schmilzt es und gibt ein Sublimat von Schwefel, bei stärkerem Erhitzen durch das Löthrohr ein nach dem Erkalten rothbraun werdendes Sublimat von Schwefelantimon mit antimoniger Säure. In einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, schmilzt es auch leicht und entwickelt schweflige Säure nebst Antimonrauch, welcher sich zum Theil in dem Glasrohr absetzt (antimonsaures Antimonoxyd). Dieses Sublimat kann auf Kohle in der äusseren Löthrohrflamme von einer Stelle zur anderen gejagt werden, in der inneren Flamme wird es reducirt und verflüchtigt, wobei sich die Kohle wieder, aber schwächer beschlägt. In Borax löst es sich in der Oxydationsflamme zu einem heiss gelblichen, erkaltet farblosen Glase, in der Reductionsflamme wird dieses Glas anfangs grau und trüb von ausgeschiedenem metallischem Antimon, nach längerem Blasen aber, wenn alles Antimon verflüchtigt ist, wird es wieder klar.

b. Seltener gelangen Antimonblüthe, Valentinit (Sb_2O_3) mit 83,5 Proc., und

c. Pyrostibit, Antimonblende ($Sb_2O_3 + 2Sb_2S_3$) mit 75,3 Proc. Antimon zur Untersuchung.

2) Legirungen.

Antimonproben auf trockenem Wege.

Die Antimonproben auf trockenem Wege sind zweifach; sie bezwecken entweder die Bestimmung des in einem Erze enthaltenen rohen Schwefelantimons (*antimonium crudum*) oder des Antimonmetalls (*antimonii regulus*).

Saigerprobe auf rohes Schwefelantimon. Man nimmt diese Probe mit $^1/_2$ bis 1 kg gröblich zerkleinten Erzes in genau derselben Weise vor, wie bei der Saigerprobe auf Wismuth angegeben wurde; das ausgesaigerte Schwefelantimon wird gewogen. Die Rückstände sind sehr reich und halten oft bis 12 Proc. Schwefelantimon zurück, weshalb für genauere Bestimmungen sich die Probe auf metallisches Antimon vorzunehmen empfiehlt.

Probe auf Antimonmetall. Niederschlagsprobe. Dieselbe eignet sich für Prüfung des Antimonits und wird folgends vorgenommen. 5 g des Erzes werden mit 15 g schwarzem Fluss, etwas Borax und etwa 2 g von Rost freier Eisenfeile unter einer Kochsalzdecke in einer Tutte eingeschmolzen und der erhaltene Antimonkönig ausgewogen; es ist derselbe aber stets schwerer, als er ausfallen sollte, weil er immer etwas Antimoneisen enthält, wodurch die bei dem Schmelzen durch Verflüchtigung erlittenen Verluste mehr als compensirt werden, so wie auch ein Bleigehalt der Probesubstanz gleichzeitig abgeschieden wird. Die Temperatur bei diesem Schmelzen soll helle Rothgluth nicht übersteigen.

Antimonprobe mit Blutlaugensalz und Cyankalium nach Levol[1]). Um die Probe bei niedrigerer Temperatur ausführen zu können, empfiehlt Levol 5 g des Erzes mit 10 g entwässertem Blutlaugensalz zu mengen, mit 3 g Cyankalium zu bedecken, und in einer Tutte bei Kirschrothgluth nur $^1/_4$ Stunde lang zu schmelzen. Das Metall wird durch das aus dem Ferrocyankalium frei gewordene Eisen, das in höchst fein vertheilter Form ausgeschieden wird, vollständiger ausgefällt, und die Proben fallen höher aus, aber der Antimonregulus ist stets auch eisenhaltig, obwohl nicht so sehr, wie bei der Niederschlagsprobe mit metallischem Eisen, wo das Metall um so eisenhaltiger ausfällt, je mehr Eisen man zur Präcipitation genommen hat, als zur Bildung von Einfachschwefeleisen erforderlich ist.

Röstreductionsprobe. Oxydische Erze oder geröstete Schwefelerze werden bloss mit Borax und der doppelten Menge schwarzen Flusses unter einer Kochsalzdecke reducirend verschmolzen; ein Abrösten von Schwefelantimon ist aber wegen dessen Leichtschmelzigkeit schwierig durchzuführen und wird deshalb auch sehr selten vorgenommen. Das Schmelzen wird in Tutten ausgeführt, und ist binnen $^1/_2$ Stunde beendet.

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1856, S. 319.

Antimonproben auf nassem Wege. Volumetrische Probe.

Directe Bestimmung des Antimons mit Zehnteljodlösung nach Mohr[1]). Man löst 2 g des Erzes in Königswasser bis zu völliger Zersetzung, filtrirt ab, und fällt im Filtrat mit Schwefelwasserstoff; man filtrirt wieder ab, behandelt den Rückstand auf dem Filter mit Schwefelnatrium, zersetzt das Filtrat mit Salzsäure, und filtrirt das Schwefelantimon ab. Dasselbe wird dann vom Filter in eine offene Schale gespült, darin mit Salzsäure gelöst und so lange digerirt, bis die Lösung farblos geworden ist, hierauf tropfenweise Wasser zugesetzt, ohne eine Fällung zu veranlassen, einige Krystalle Seignettesalz zugegeben, und wenn diese sich gelöst haben, wird mit Natriumcarbonat übersättigt, Stärke zugefügt und mit $^1/_{10}$ Jodlösung bis zum Eintritt der Blaufärbung titrirt. Bei dem Zusatz der Jodlösung trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedener Antimonsäure. 1 cbcm Zehnteljodlösung entspricht 0,0061 g metallischen Antimons.

Die Erzlösung wird bei Prüfung reicherer Probesubstanzen unter Zusatz von Weinsäure auf $^1/_4$ l verdünnt, hievon 50 cbcm abpipettirt, und diese weiter, wie oben angegeben wurde, behandelt.

Gewichtsanalytische Probe.

Nach Becker[2]) wird 1 Thl. Erz (1 bis 2 g) mit 3 Thln. Natriumkaliumcarbonat und 3 Thln. Schwefel gemischt, in einem Porcellantiegel geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Schwefelantimon auf einem trocknen gewogenen Filter filtrirt, anfangs mit angesäuertem, später mit reinem, kaltem Wasser gewaschen und hierauf bei 120° C. im Luftbad getrocknet. Man wägt dann das Filter, um das Gewicht des Inhalts zu erfahren, bringt einen aliquoten Theil davon in einen tarirten, entsprechend grossen Porcellantiegel, und wägt das Filter mit dem Rest zurück, wodurch man die Menge des im Tiegel befindlichen Schwefelantimons erfährt. Man befeuchtet die Masse im Tiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., gibt dann etwas einer stärkeren Salpetersäure hinzu, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase, verdampft im Wasserbade, und erhitzt über der Lampe, indem man zuletzt glüht und wägt, und beides wiederholt, bis man constantes Ge-

---

[1]) Dessen „Lehrbuch der Titrirmethode", 4. Aufl., S. 310.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 17, S. 185.

wicht erhält. Das antimonsaure Antimonoxyd wird nun gewogen, und dieses Gewicht auf die Menge des ganzen Niederschlags bezogen; 100 Gewichtstheile der geglühten Antimonoxyde enthalten 79,22 Thle. Antimon.

Untersuchung des Antimons.

Qualitative Prüfung. Dasselbe enthält häufig etwas Schwefel, dann Eisen, Blei, Kupfer und hauptsächlich Arsen. Die Prüfung auf diese Gemengtheile ist bereits bekannt, die Bestimmung des Arsens wichtig. Man leitet in die Lösung des Antimons in Königswasser Schwefelwasserstoffgas, behandelt den Niederschlag mit Schwefelammonium, filtrirt ab, zersetzt das Filtrat mit Salzsäure, bringt den jetzt entstandenen Niederschlag durch Königswasser in Lösung und bestimmt darin nach Zusatz von Weinsäure, Salmiak und Ammon das Arsen durch Fällen mit Magnesiamischung.

Bestimmung des Schwefelarsens im käuflichen Schwefelantimon nach Wackenroder. Man verpufft 20 g des fein geriebenen Schwefelantimons mit 40 g Natriumnitrat und 20 g Soda, indem man alles gut gemengt in kleinen Portionen in einen rothglühenden hessischen Tiegel einträgt. Die stark geglühte Masse wird wiederholt mit Wasser ausgezogen, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, mit wässeriger, schwefliger Säure gekocht, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der feuchte Niederschlag wird mit Ammoniumcarbonat digerirt, filtrirt, das Filtrat stark angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet; nach beendigter Fällung leitet man zur Austreibung des Ueberschusses von Schwefelwasserstoff Kohlensäure ein, wozu 1 Stunde Zeit genügt. Der Niederschlag von Schwefelarsen wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° C. bis zu constant bleibendem Gewicht getrocknet. 100 Gewichtstheile des Arsensulfürs enthalten 60,98 Thle. Arsen, woraus auch allenfalls der Gehalt an metallischem Arsen berechnet werden kann. Da dieser Niederschlag nicht immer ganz rein ist, so prüft man etwas davon, ob er in der Hitze vollkommen flüchtig ist; bleibt hier ein Rückstand, so wird er auf das ganze Gewicht des Schwefelarsens bezogen und in Abzug gebracht.

Uran.

Die zur Probe auf das Oxyd dieses Metalls gelangende Substanz ist bloss das Uranpecherz, Nasturan (Ur_3O_4), in reinem Zustand mit 84,91 Proc. Uranmetall; der Urangehalt des Erzes lässt sich nur auf nassem Wege ermitteln. Der Nasturan ist gewöhnlich durch viel andere mitbrechende Erze verunreinigt, andere Uranverbindungen sind selten. Der Nasturan ist grauschwarz, grünlichschwarz bis schwarz, fettglänzend, der Strich ist olivengrün, die Härte 3 bis 4, das specif. Gew. 4,8 bis 5,0. Auf Kohle ist er unschmelzbar, ebenso mit Soda, mit Borax und Phosphorsalz erhält man in der Oxydationsflamme gelbe, in der Reductionsflamme grüne Gläser.

Proben auf Uran.

Die Proben auf Uran werden nur auf nassem Wege vorgenommen, und sind zweifach: Entweder will man den Gehalt der Probesubstanz an Uranoxyduloxyd kennen lernen, oder man bestimmt die Menge und Art des aus dem Probematerial darstellbaren Urangelbs.

Gewichtsanalytische Bestimmung von Uranoxydoxydul. 2 g des Erzes werden mit concentrirter Salpetersäure durch Digestion aufgeschlossen und die Lösung abfiltrirt; auf dem Filter bleibt Bleisulfat und die unlösliche Gangart zurück. Man kocht das Filtrat zur Reduction der in Lösung gegangenen Arsensäure mit wässeriger, schwefliger Säure, bis die Flüssigkeit nach Schwefeldioxyd nicht mehr riecht, leitet in die erkaltete Lösung Schwefelwasserstoff ein und filtrirt die gefällten Schwefelmetalle ab, worauf man wieder zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs kocht, dann Kaliumchlorat zusetzt, um das Eisen höher zu oxydiren, und nun Ammoniumcarbonat im Ueberschusse zusetzt. Man filtrirt jetzt den Niederschlag ab, wäscht gut aus, und setzt zu dem Filtrat vorsichtig Schwefelammonium, wodurch mit Ausnahme des Urans sämmtliche fällbaren Metalle präcipitirt werden; man filtrirt nun wieder ab, kocht zur Ausscheidung des Schwefels mit Salpetersäure, filtrirt nochmal, lässt erkalten,

und fällt das Uran mit Ammoniak, welches abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und als Oxydoxydul gewogen wird. Dasselbe enthält 84,77 Proc. Uran.

Eine andere Bestimmungsmethode des Urans als Oxydul findet sich in Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 1, S. 411, mitgetheilt.

Maassanalytische Bestimmung des Urans mit Chamäleon [1]). Für Ausführung dieser Untersuchung kann bloss eine schwefelsaure Lösung des Urans verwendet werden, da Salzsäure ebenso wie bei der gleichen Eisenprobe einen Mehrverbrauch an Chamäleon bedingt, und bei Anwendung von Salpetersäure ungenaue Resultate erhalten werden. Man muss demnach die in oben angegebener Weise von allen übrigen Metallen befreite Uranlösung unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne dampfen, in mit dieser Säure angesäuertem Wasser aufnehmen, und dann titriren; ein unmittelbares Lösen des Uranpecherzes in Schwefelsäure kann auch vorgenommen, doch muss hiezu concentrirte Schwefelsäure, die mit nur sehr wenig Wasser verdünnt ist, verwendet werden.

Die von 2 g Erz resultirende Lösung wird zunächst bei reicheren Geschicken auf ein entsprechendes Volum, $^1/_4$ oder bei sehr reichen Erzen auf $^1/_2$ l aufgemessen, 50 cbcm davon in einen Kochkolben abpipettirt, mit 100 cbcm Wasser verdünnt und mit Zink reducirt. Die Lösung verändert ihre Farbe während der Reduction von Gelb durch Hellgrün in Meergrün, doch ändert sich diese Farbe später nicht mehr und die Beendigung der Reduction gibt sich weiter nicht zu erkennen. $^1/_2$ Stunde Zeit genügt aber und Follenius [2]) empfiehlt, die schon meergrün gewordene Lösung noch 15 Minuten lang mit Zink weiter zu digeriren und alles Zink aufzulösen, um der Reduction des Oxyds zu Oxydul sicher zu sein. Das Titriren selbst wird ganz so, wie bei der Margueritte'schen Eisenprobe angegeben wurde, ausgeführt, und aus dem Verbrauch an Chamäleon der Urangehalt berechnet. Da das Uranoxydul zu seiner Oxydation dieselbe Menge Chamäleon braucht, wie das Eisenoxydul, so ergibt sich der Titre des Chamäleons, wenn derselbe auf Eisenoxydulammonsulfat gestellt wurde, aus folgender Proportion:

$$56 : 120 = 0{,}14285 : x,$$

woraus:

$$x = 0{,}3061 \text{ Uran} = 0{,}3673 \text{ Uranoxydoxydul},$$

und der 1 g Mohr'schen Salzes entsprechende Eisentitre entspricht nun den oben berechneten Zahlen für Uran.

Eine directe Titrestellung des Chamäleons auf Uran ist deshalb schwieriger vorzunehmen, weil die Darstellung des metallischen Urans

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 99, S. 231. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 6, S. 120.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 11, S. 179.

nicht so leicht durchgeführt werden kann, es ist übrigens das Metall durch Behandeln von Kaliumuranchlorid in Wasserstoffgas in gelinder Glühhitze zu erhalten, wo es als dunkelgrauschwarze, stark glänzende Octaëder zurückbleibt, die fein zerrieben ein dunkelrothes Pulver liefern.

Wäre man genöthigt, eine salzsaure Lösung zu titriren, so verfährt man ebenfalls nach der bei der Margueritte'schen Eisenprobe für den gleichen Fall angegebenen Methode, sonst würde man allemal zu hohe Resultate erhalten.

Technische Probe auf Urangelb [1]). Dieser Versuch wird zu Joachimsthal folgends ausgeführt: Man digerirt 5 g des Erzes mit Salpetersäure, wobei man möglichst einen grossen Ueberschuss der Säure vermeidet, übersättigt, ohne zu filtriren, mit Soda, kocht, filtrirt und wäscht den Niederschlag gut aus; in dem Filtrat fällt man mit Aetznatron Urangelb (saures, uransaures Natron), filtrirt ab, trocknet nach dem Auswaschen, trennt den Niederschlag vom Filter und verascht dasselbe, glüht hierauf die Asche mit dem Niederschlag, bringt nach dem Erkalten alles auf ein Filter, wäscht mit warmem Wasser wieder gut aus, trocknet und wägt. 100 Gewichtstheile davon enthalten 87,68 Ur_4O_5 (Péligot). Das Salz wird dann mit vorhandenen reinen Farbenmustern verglichen.

Die Reinheit der Farbe wird auf folgende Art ermittelt: Dieselbe darf mit Salzsäure übergossen nicht stark brausen und muss sich klar ohne Rückstand darin lösen, mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss versetzt, klar werden, und nach dem Erwärmen darf sie sich nicht trüben. Schwefelwasserstoff darf in der sauren Lösung keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkle Färbung hervorrufen, so wie auch der bei dem Verdampfen der Lösung auf Platinblech verbleibende Rückstand roth bis rothbraun werden muss.

Prüfung auf einen Rückhalt von Uran in den Filtraten von der Urangelberzeugung. Zu diesem Zweck wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, und gelbes Blutlaugensalz zugesetzt, welches mit Uran einen braunen Niederschlag erzeugt.

Zu Joachimsthal werden die Erze nach dem Gehalt an Uranoxydul-oxyd vergütet und gelangen Erze von 4 bis 90 Proc. Gehalt davon zur Einlösung.

Analyse der Uranoxydalkalien. Dieselbe findet sich in „Zeitschrift für analytische Chemie", Bd. 3, S. 71, von Stolba mitgetheilt.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 5, S. 228. Dingler's Journal, Bd. 180, S. 242.

Chrom.

Für den Metallurgen hat bloss der Chromeisenstein, Chromit ($FeCr_2O_4$) Interesse, indem Chrom enthaltende Eisensteine bei dem Eisenschmelzprocess zur Verhüttung gelangen. Derselbe ist braunschwarz, auch grünlich, fettglänzend, manchmal magnetisch, der Strich braun, die Härte 5,5, das specifische Gewicht 4,5. Auf Kohle ist er unveränderlich, mit Soda in der Oxydationsflamme zu einer dunkel braungelben, erkaltet undurchsichtig sich gelb färbenden, in der Reductionsflamme erkaltet grün und undurchsichtig werdenden Perle löslich, und nicht reducirbar. Mit Borax ist er zu einem heiss gelben, kalt gelbgrünen, in der inneren Flamme zu einem klaren, schön grünen Glase löslich. Die Probe mit Phosphorsalz ist in der äusseren Flamme heiss röthlich, kalt grün.

Proben auf Chrom.

Die Prüfungen auf den Gehalt an Chrom werden nur auf nassem Wege vorgenommen.

Maassanalytische Bestimmung des Chromoxyds[1]. 1 g des höchst fein gepulverten Erzmehls wird entweder bloss mit Natriumcarbonat im Platintiegel oder mit Aetzkali im Silbertiegel aufgeschlossen, die Schmelze in heissem Wasser extrahirt, filtrirt und die erkaltete Lösung des Alkalichromats mit Schwefelsäure übersättigt; hierauf gibt man aus einem mit Mohr'schem Salz gefüllten, sammt Inhalt tarirten Gefäss mit einem kleinen Löffelchen so viel von diesem Salz in kleinen Portionen unter jedesmaligem Umschütteln bis zur völligen Lösung desselben zu, bis dieselbe alle Farbennüancen durch Braun gemacht und rein smaragdgrün geworden ist, also alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wurde. Das Gefäss mit dem Eisendoppelsalz wird zurückgewogen, und der Verbrauch davon durch den Gewichtsabgang bestimmt, der in der

[1] F. Mohr, „Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode", 4. Aufl., S. 658.

Lösung jedenfalls vorhandene Ueberschuss davon aber durch Titriren mit Chamäleon ermittelt.

Von der zur Zersetzung verwendeten, auf der Wage ermittelten Menge des Mohr'schen Salzes wird noch die durch das Titriren mit Chamäleon bestimmte zu viel angewandte Menge desselben in Abzug gebracht (durch Multiplication des gefundenen Eisengehaltes mit 7), wozu am besten die Titrestellung des Chamäleons auf dieses Salz geschieht, was aber nicht durchaus nothwendig ist.

Da zwei Atome Chromsäure bei ihrer Reduction zu Chromoxyd 3 Atome Sauerstoff zur Oxydation des Eisenoxyduls abgeben, so entsprechen 2 Chromsäure 6 Eisenoxydul oder 1 Chromsäure 3 Eisenoxydul:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3.$$

Das Atomgewicht des Chromoxyds dividirt durch das dreifache Atomgewicht des Eisenammoniumsulfats gibt 0,065, mit welcher Ziffer der richtig gestellte Verbrauch an Mohr'schem Salz zu multipliciren ist, um Chromoxyd zu erhalten, in welcher Form das Chrom in dem Chromeisenstein enthalten ist.

Der vom Auslaugen verbliebene unlösliche Rückstand wird in concentrirter, kochender Salzsäure gelöst und kann diese Lösung nach erfolgter Reduction mit Zink zum Austitriren des Eisens dienen, findet sich aber nach dieser Digestion noch etwas unaufgeschlossenes Pulver des Erzmehles, so wird es abfiltrirt, das Filter dann mit dem Inhalt verascht, das Geglühte im Achatmörser fein verrieben und nochmal aufgeschlossen und wie oben behandelt, der in beiden Lösungen gefundene Chromoxydgehalt aber addirt. Das Eisen ist in dem Chromeisenstein als Oxydul enthalten.

Hat man bei der Aufschliessung Salpeter oder chlorsaures Kali zugesetzt, so muss das wässerige Extract genau mit Salzsäure, nicht mit Schwefelsäure neutralisirt werden, hierauf fällt man die Lösung mit Chlorbarium aus, digerirt den ausgewaschenen feuchten, das Chrom als Bariumchromat enthaltenden Niederschlag genügend lange mit Schwefelsäure, zersetzt dann die ausgezogene Chromsäure wieder mit Mohr'schem Salz und verfährt weiter nach obiger Vorschrift.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Chromoxyds nach Genth [1]). 0,5 g des auf das Feinste verriebenen Erzpulvers werden in einem geräumigen Platintiegel mit 6 g Kaliumbisulfat 15 Minuten hindurch zu einer den Schmelzpunkt des Kalisalzes kaum übersteigenden Temperatur erhitzt, dann dieselbe aber bis zum Rothglühen des Tiegelbodens gesteigert und 15 bis 20 Minuten in dieser Hitze erhalten, wobei die Schmelze im Tiegel nie weiter, als bis zur halben Höhe desselben steigen darf. Nach dieser Zeit fliesst im Tiegel alles ruhig; man steigert nun die Temperatur so weit als nöthig, um die Schwefelsäure völlig auszutreiben, und auch die Sulfate des Eisen- und Chromoxyds zu zersetzen. Man gibt dann 3 g reine Soda zu der Schmelze hinzu, erhitzt wieder

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 1, S. 497.

zum Schmelzen und erhält eine Stunde lang in gelinder Rothgluth, während welcher Zeit man nach und nach 3 g Salpeter zusetzt; die erkaltete Schmelze wird dann mit siedendem Wasser extrahirt, heiss filtrirt, und der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen. Dieser wird mit Salzsäure warm digerirt, und hiebei verbleibende unaufgeschlossene Reste der Probe neuerdings aufgeschlossen. Das alkalische, die Chromsäure, manchmal auch Mangansäure, Kieselerde und Thonerde enthaltende Filtrat wird mit überschüssigem Ammoniumnitrat bis fast zur Trockne gedampft, bis alles frei gewordene Ammoniak ausgetrieben ist, und sodann Wasser zugesetzt, wobei Kieselerde, Thonerde, Manganoxyd und Titansäure ungelöst zurückbleiben; man filtrirt ab, versetzt mit überschüssiger, wässeriger, schwefliger Säure, erhitzt vorsichtig zum Kochen, setzt Ammon in geringem Ueberschuss hinzu, kocht einige Minuten und filtrirt. Auf das sorgfältige Auswaschen des Niederschlags von Chromoxydhydrat mit heissem Wasser muss viel Sorgfalt verwendet werden, damit keine Sulfate zurückbleiben, deshalb wird ein Kochen des entweder durch Decantation von der Lösung befreiten, oder besser des ausgewaschenen und vom Filter in ein Becherglas gespülten Niederschlags mit Wasser und Zufügen einiger Tropfen schwefliger Säure empfohlen, worauf man Ammoniak zusetzt, filtrirt, gut auswäscht und endlich trocknet, glüht und das Chromoxyd wägt.

Um jeden Rückhalt des Niederschlags an Kieselerde oder Kalkerde zu vermeiden, darf man nach Souchay[1]) zum Fällen nur Platin- oder Porcellangefässe, keine Glasgefässe verwenden, da jene Verunreinigungen aus dem Glase aufgenommen werden, und man muss zum Fällen reines Ammoniak, sowie zum Auswaschen reines, ebenfalls nicht in Glasgefässen zum Sieden gebrachtes Wasser anwenden.

Methode von J. Blodget Britton[2]). 0,5 g des fein pulverisirten Erzes werden auf das Innigste mit 4 g eines Gemenges von 1 Theil Kaliumchlorat mit 3 Theilen Natronkalk gemengt und das Gemenge mindestens $1^1/_2$ Stunden in einem bedeckten Platintiegel bei heller Rothgluth erhitzt. Die nicht geschmolzene Masse lässt sich nach dem Erkalten leicht von den Tiegelwänden vollständig loslösen; sie wird zerrieben, mit 18 cbcm heissen Wassers übergossen, 2 bis 3 Minuten lang gekocht, und nach dem Erkalten mit 15 cbcm Salzsäure von gewöhnlicher Stärke gemischt, worauf sich nach einigen Minuten bei dem Umrühren mit einem Glasstabe ausser Kieselerde, die sich gallertartig ausscheidet, alles Uebrige löst.

Die Lösung wird auf 3 Unzen verdünnt, mit einer Auflösung von 1 g Eisen in verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann weiter auf 8 Unzen verdünnt und das noch vorhandene Eisenoxydul mit Chamäleon titrirt.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 4, S. 63.
[2]) Ebenda, Bd. 9, S. 487.

Zur Aufschliessung von Chromeisensteinen wird auch empfohlen, das fein geriebene Mineral mit 3 Theilen Fluornatrium oder Kryolith zu mengen, mit dem 12 fachen Gewicht Kaliumsulfat zu bedecken, und das Schmelzen in einem bedeckten Platintiegel vorzunehmen [1]).

Bestimmung des Chroms in Eisensorten nach Blair. 5 g der Metallspäne werden in einem grösseren Kolben mit 20 cbcm einer mit dem drei- bis vierfachen Wasser verdünnten Salzsäure bis zu völliger Lösung digerirt, die Lösung erkalten gelassen, der Kolben mit Wasser bis zu $^3/_4$ gefüllt, und unter stetigem Schwenken Bariumcarbonat im Ueberschuss zugefügt, das frei von Sulfat sein muss, weil letzteres die Reaction beeinträchtigt, sowie auch ein zu grosser Ueberschuss an Bariumcarbonat vermieden werden muss. Man lässt über Nacht stehen und filtrirt dann rasch den Niederschlag ab, den man mit kaltem Wasser nachspült. Das Präcipitat enthält alles Chromoxyd, den unlöslichen Rückstand, das Eisenoxyd und die Thonerde (zum Theil) nebst dem im Ueberschuss zugesetzten Baryt. Man stösst das Filter durch, spült den Inhalt in ein kleines Becherglas, wäscht darin mit verdünnter Salzsäure und heissem Wasser, löst dann alles in dem Glase mit verdünnter Salzsäure, fügt heisses Wasser zu, erhitzt zum Sieden und fällt durch Ammoniak Eisen- und Chromoxyd, wobei man so lange kocht, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Man filtrirt ab, wäscht gut mit heissem Wasser, trocknet und schmilzt das Präcipitat mit einer Mischung von 3 g Soda und $^1/_2$ g Salpeter in einem Platintiegel; die Schmelze wird nach dem Erkalten mit heissem Wasser extrahirt, abfiltrirt, das Filtrat angesäuert, mit Alkohol zur Trockne gebracht, dann in Salzsäure gelöst, von der Kieselerde abfiltrirt, mit Ammon gefällt und das Chromoxyd schliesslich gewogen. Das Chromoxyd kann nur noch mit Thonerde verunreinigt sein, zu deren Trennung die von Dexter [2]) angegebene Methode empfohlen wird.

R. Kayser [3]) empfiehlt zur schnellen und vollkommenen Aufschliessung des Chromeisensteins denselben in höchst fein gepulvertem, am besten in geschlämmtem Zustande mit 2 Theilen calcinirter reiner Soda und 3 Theilen Kalkhydrat zu mengen, und das Gemenge etwa eine Stunde im offenen Tiegel unter öfterem Umrühren in Hellrothgluth zu erhalten. Aus der zusammengesinterten Masse lässt sich nach dem Erkalten alles Chromat leicht mit heissem Wasser ausziehen, und kann in dem Extract das Chrom nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden.

Den Aetzkalk stellt man dar, indem man gebrannten Marmor mit so viel Wasser behandelt, bis er in Pulver zerfallen ist.

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 189, S. 323.
[2]) Fresenius, „Anleitung zur quantitativen Analyse", 6. Aufl., S. 564.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 15, S. 187.

W. Dittmar[1]) gründet eine Methode der Aufschliessung für Chromeisensteine auf die Erfahrung, dass ein aus 2 Theilen Borax und 3 Theilen Natriumkaliumcarbonat bestehendes Flussmittel fein gepulverte Chromeisensteine leicht löst, wobei das Chromoxyd während des Schmelzens in Berührung mit atmosphärischer Luft zu Chromsäure oxydirt wird.

Der Borax und das Natronkali werden in einem Platintiegel zusammengeschmolzen, die Schmelze nach Aufhören des Aufschäumens ausgegossen, erkalten gelassen, und gepulvert; 5 bis 6 g davon werden mit 0,5 g des Chromerzes in einem bedeckten Platintiegel an 5 Minuten bei Rothgluth erhitzt, dann der Tiegel abgedeckt, schief auf das Triangel über die Lampe gelegt, und die Mischung unter Umrühren mit einem Platindraht innerhalb etwa einer Stunde zum völligen Fluss gebracht. Die geschmolzene erkaltete Masse wird unter Erwärmen in Wasser aufgenommen, einige Tropfen Alkohol zugesetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, um allenfalls anwesendes Alkalimanganat zu reduciren, schliesslich nach Verjagung des überschüssigen Alkohols filtrirt und der Rückstand auf dem Filter gut ausgewaschen.

Das in dem Filtrat befindliche Chrom (chromsaures Alkali) kann nach einer der oben angegebenen Methoden bestimmt werden.

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 221, S. 450. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 18, 126.

Mangan.

Die Proben zur Manganbestimmung haben in der Hüttenindustrie nur für Eisenhüttenleute ein besonderes Interesse, da gemengte Eisen- und Manganerze oder stark manganhaltende Eisenerze zur Verhüttung gelangen, wo es sich theils um die Darstellung einer richtig zusammengesetzten Schlacke bei dem Eisenschmelzprocess, neuerer Zeit aber auch um die Erzeugung eines an Mangan möglichst hochhältigen Eisens, des Ferromangans, handelt, zu welchem Zwecke den Mangangehalt der Erze zu kennen nöthig ist.

Aber auch für den Bergmann, welcher Braunstein (Pyrolusit) gewinnt, ist es nöthig, den Gehalt seiner Erze an reinem Mangansuperoxyd zu kennen, dessen Werth abhängig ist von der Menge Sauerstoff, die er abzugeben im Stande ist, d. i. von der Chlormenge, welche er aus Salzsäure durch den zersetzenden Einfluss seines Sauerstoffs zu entwickeln vermag. Von den später angeführten Manganerzen haben

der	Braunstein . .	18,3 Proc.
„	Braunit . . .	10,1 „
„	Manganit . . .	8,9 „
„	Hausmannit . .	6,9 „

nutzbaren Sauerstoff, oder es entwickeln

1	Aequivalent	Braunstein	mit 2	Aequivalenten	Salzsäure
1	„	Braunit	„ 3	„	„
1	„	Manganit	„ 3	„	„
1	„	Hausmannit	„ 4	„	„

je 1 Aequivalent Chlor.

Da nun der Braunstein ausser zu den oben angegebenen hüttentechnischen Zwecken zumeist zur Darstellung von Chlor und Chlorkalk benutzt wird, so zerfällt die technische Probe auf Braunstein hauptsächlich in zwei Operationen, nämlich in die Bestimmung des in dem Erze enthaltenen nutzbaren Braunsteins, und in die Ermittelung schädlicher, grösseren Verbrauch an Salzsäure bedingender Nebenbestandtheile.

Erze. a. Braunstein, Pyrolusit, Weichmanganerz (Polianit), (MnO_2), mit 63,6 Proc. Mangan, dunkel stahlgrau bis eisen-

schwarz, abfärbend, Strich schwarz, halbmetallischer Glanz, mild, Härte 2,0 bis 2,5, specif. Gew. 4,7 bis 5,0. Auf Kohle stark geglüht, verwandelt er sich in braunes Oxyduloxyd.

b. Braunit, (Mn_2O_3), mit 69,2 Proc. Mangan, eisenschwarz, Strich schwarz, metallartig, fettglänzend, Härte 6,0 bis 6,5, specif. Gew. 4,8 bis 4,9.

c. Manganit, Graubraunsteinerz, ($Mn_2O_3 + H_2O$), mit 90,9 Proc. Manganoxyd, dunkel stahlgrau, häufig bräunlich, unvollkommen metallglänzend, Strich braun, Härte 3,5 bis 4, specif. Gew. 4,3 bis 4,4.

d. Hausmannit, (Mn_3O_4), mit 72 Proc. Mangan, eisenschwarz, stark metallglänzend, Strich braun, Härte 5 bis 5,5, specif. Gew. 4,7 bis 4,8.

e. Psilomelan, Hartmanganerz, ($MnO + 4\,MnO_2 + H_2O$), mit wechselndem Gehalt, bis 81 Proc. Manganoxydul, eisenschwarz, schimmernd bis matt, Härte 5,5 bis 6, specif. Gew. 4,1 bis 4,2.

f. Wad, in seiner Zusammensetzung sehr wechselnd, hauptsächlich Manganperoxyd und Manganoxydul enthaltend, sehr weich und mild, braun bis braunschwarz, schwach halbmetallisch glänzend bis matt, abfärbend, Härte selten bis 3, specif. Gew. 2,3 bis 3,7.

Die wasserhaltenden Manganoxyde geben, im Kolben erhitzt, Wasser ab, vor dem Löthrohr auf Kohle sind sie unschmelzbar und selbst nicht mit Soda reducirbar; mit Soda allein geschmolzen wird diese in der äusseren Flamme durch gebildete Mangansäure blaugrün gefärbt. Borax wird in der äusseren Flamme von Manganoxyd amethystfarbig, Phosphorsalz braunviolett, beide bei dem Erkalten rothviolett gefärbt, und in der inneren Flamme werden beide bald entfärbt; mit Phosphorsalz lässt sich bei Gegenwart von wenig Mangan durch Zusatz von etwas Salpeter die Färbung deutlicher hervorrufen. Ist gleichzeitig Eisen gegenwärtig, so wird die Probe in der Reductionsflamme bouteillengrün, in der Oxydationsflamme blutroth. Die Lösung des Oxydes in Borax und Phosphorsalz erfolgt zum Theil unter Brausen von entweichendem Sauerstoffgas. Erdkobalt gibt im Kolben Wasser ab, die Boraxperle ist in der äusseren Flamme dunkelviolett, in der inneren verschwindet die Manganreaction und die Perle wird rein smalteblau; die Reaction desselben mit Soda und Salpeter zeigt nur Mangan an. (Siehe Kobalterze.)

Manganproben. Maassanalysen.

Sämmtliche Manganproben werden nur auf nassem Wege vorgenommen.

Maassanalytische Bestimmung des Mangans in Eisenerzen nach F. Mohr[1]). Dieser Prüfung unterwirft man zweckmässig solche Erze, die behufs der Erzeugung eines manganhaltigen Roheisens dienen, und deshalb im Hohofen mit aufgegeben werden, zur Chlorbereitung jedoch wegen zu geringen Gehalts an höheren Manganoxyden nicht zu verwenden sind. Die Probe beruht auf der Austreibung des Chlors durch Salzsäure, Absorption des Chlorgases in Jodkaliumlösung und Bestimmung des freien Jods mit Zehntelnormallösung von Natriumhyposulfit; jeder verbrauchte Cubikcentimeter des Reactivs entspricht 0,00825 g Mangan. Diese Probe ist aber auch eben so vorzüglich für alle Braunsteinarten zu verwenden, da die Aufschliessung derselben in starker Salzsäure vollständig ist, und Carbonate sowohl als auch Eisenoxyd auf die Bestimmung keinen Einfluss nehmen.

Man bestimmt in einer und derselben Probe den Mangan- und Eisengehalt eines Erzes in folgender Weise: 0,5 bis 1,0 g des getrockneten Erzpulvers werden in einem Platintiegel möglichst heftig geglüht, das Pulver dann in dem Kölbchen des in Fig. 131 (a. f. S.) abgebildeten Apparates mit starker Salzsäure gekocht, und das hiebei sich entwickelnde Chlorgas durch die in eine Spitze ausgezogene Kugelröhre in ein mit einem Stopfen verschlossenes, in Wasser gekühltes Gefäss geleitet, wo es von der darin vorgeschlagenen verdünnten Jodkaliumlösung absorbirt wird. Wenn die Entwickelung von Chlorgas aufgehört hat, was man an der Farbe des Gases in dem Glasrohre sehr gut erkennt, zieht man die Gasleitungsröhre sammt dem Kölbchen aus der Jodkaliumlösung rasch heraus und bestimmt das frei gewordene Jod mit Zehntellösung von unterschwefligsaurem Natron; in der im Kochkolben befindlichen Flüssigkeit aber bestimmt man das Eisen mit Jodkalium und Natriumhyposulfit oder mit Zinnchlorür.

Die Jodmessung geschieht derart, dass man Stärke zu der Jodlösung hinzufügt, und nun so lange Natriumhyposulfitlösung zusetzt, bis die blaue Farbe verschwindet.

Herstellung der Reactivflüssigkeit und Prüfung ihres Titres. Die Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons erhält man durch Lösen von 24,8 g dieses Salzes zu 1 Liter; jeder Cubikcentimeter des Natronsalzes muss 1 cbcm der Zehnteljodlösung entsprechen, und wenn man auf 10 cbcm der Natronsalzlösung genau 10 cbcm der Jodlösung verbraucht, so ist die erstere richtig, wurde aber nicht

[1]) Dessen „Lehrbuch der Titrirmethode", 4. Aufl., S. 638.

jenes Volum, sondern weniger, z. B. 9,8 cbcm, gebraucht, so ist das Natronsalz nicht rein, und es muss mehr davon eingewogen werden, um eine Zehntelnormallösung herzustellen.

Fig. 131.

Bei obiger Annahme enthalten 100 cbcm der Reactivflüssigkeit bloss 98 Proc. des Reactivsalzes, und es wäre demnach laut:

$$24{,}8 : 98 = x : 100,$$
$$x = 25{,}306\ g$$

des Salzes einzuwägen gewesen, die man hätte zu 1 Liter verdünnen sollen, um factisch die Zehntelnormallösung zu erhalten. Es ergibt sich, dass man in dem dargestellten Liter um 25,300 — 24,800 = 0,506 g Natronsalz zu wenig eingewogen hat, welche noch nachzugeben wären. Da man aber der Ueberzeugung wegen die Prüfung des Titres zweimal mit je 10 cbcm = 20 cbcm des Natronsalzes vorzunehmen hat, demnach nur mehr 1000 — 20 = 980 cbcm davon vorräthig sind, so wird der Titre desselben folgends richtig gestellt.

1000 cbcm $Na_2S_2O_3$ enthielten . .	24,8	g Hyposulfitsalz
Hievon wurden weggenommen 20 cbcm = 0,496	„	
Es sind demnach darin noch enthalten	24,304	g

In 1000 cbcm sollen enthalten sein 25,306 g; somit nach:

$$1000 : 25{,}306 = 980 : x$$

sollen in 980 cbcm enthaltén sein:

$$x = 24{,}799 \text{ g}.$$

Enthalten darin sind schon 24,304 g, und man hat somit 24,799 — 23,304 = 0,495 g des Natriumhyposulfits noch abzuwägen und in den verbliebenen 980 cbcm der Reactivlösung zu lösen, um dieselbe zehntelnormal zu stellen. Mit der so corrigirten Lösung ist wiederholt die Prüfung vorzunehmen.

Bestimmung des Mangans mit Chamäleon nach Winkler[1]). Diese Prüfung lässt sich genau in derselben Weise ermitteln, wie für Kobalt angegeben wurde, wenn man die das Manganchlorür enthaltende Lösung mit Quecksilberoxyd versetzt, und mit Chamäleon titrirt. Man löst zu diesem Behuf 1 bis 2 g der Probesubstanz in Königswasser, kocht, neutralisirt fast mit einem Alkali, verdünnt mit viel siedendem Wasser, erhält auf 80° C. Temperatur, setzt das Quecksilberoxyd zu und titrirt. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$3\,MnCl_2 + 2\,(KMnO_4) + 7\,H_2O = 5\,(MnH_2O_3) + 2\,KCl + 4\,HCl.$$

Für das Gelingen der Probe ist nöthig, dass die Lösung möglichst neutral sei und heiss titrirt werde, da in der Kälte sauerstoffärmere Präcipitate niedergeschlagen werden[2]).

Nach Habich[3]) steigert die Gegenwart freier Schwefelsäure den Verbrauch an Chamäleon, bei mehr freier Schwefelsäure tritt die dieser Bestimmung zu Grunde liegende Reaction nicht mehr ein, welche beide Umstände bei Gegenwart freier Salzsäure in erhöhtem Maasse hervortreten. Anwesenheit von Eisenoxyd und Chromoxyd machen die Methode unbrauchbar, Nickel, Kobalt, Zink, Thonerde und Kalk stören, wenn sie anwesend sind, nicht.

Bestimmung des nutzbaren Braunsteins in Manganerzen (Braunstein) durch Maassanalyse. Diese Untersuchung wird in dem in Fig. 131 abgebildeten Apparat in derselben Weise ausgeführt, wie dort angegeben wurde; 1 cbcm der Natronsalzlösung entspricht 0,04357 g Mangansuperoxyd. Man wägt 0,435 g zur Probe ein, wo dann die verbrauchten Cubikcentimeter des Hyposulfits unmittelbar die Procente an Hyperoxyd angeben; von der Jodkaliumlösung schlägt man so viel Cubikcentimeter vor, als man Procente Braunstein erwartet. Die Jodkaliumlösung enthalte 33 bis 34 g im Liter und ist die Destillation in wenigen Minuten beendet. Da manche Braunsteine auch Magneteisenstein enthalten (spanische Erze), wovon man sich durch Prüfung der Erze mit einer astatischen Magnetnadel überzeugen kann, so ist in einem

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 3, S. 265 und 420.
[2]) Nach Guyard, ebenda, S. 373.
[3]) Ebenda, S. 474.

solchen Falle hauptsächlich die hier angegebene Methode ebenso gut anzuwenden, trotzdem zu wenig Chlor entwickelt, der freie Sauerstoff des Hyperoxyds vielmehr auch dazu verwendet wird, einen Theil des Eisenoxyduls im Magneteisenstein zu oxydiren und die Bestimmungen eigentlich zu niedrig ausfallen [1]), denn es wird eben nur der Gehalt an nutzbarem Braunstein bestimmt.

Gewichtsanalysen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des nutzbaren Manganüberoxyds in Erzen (Braunstein) nach Will-Fresenius, modificirt von F. Mohr [2]). Die Probe gründet sich darauf, dass 1 Atom Oxalsäure von 1 Atom Manganhyperoxyd in 2 Atome Kohlensäure umgewandelt, das Ueberoxyd aber zu Oxydul reducirt wird.

$$Mn O_2 + C_2 O_3 = Mn O + 2 C O_2$$
$$(87\ Mn O_2 = 88\ C O_2).$$

Es ist also das Gewicht der entwickelten Kohlensäure sehr nahe gleich dem Gewicht des zersetzten Ueberoxyds, und man erfährt letzteres durch die Gewichtsbestimmung der entwickelten, ausgetriebenen Kohlensäure. Zur Verhinderung der Bildung von Manganoxalat, und um eine lebhaftere Zersetzung zu bewirken, wird hiebei etwas Schwefelsäure zugesetzt. Je nach der Reichhaltigkeit der Erze bringt man 2 bis 5 g davon in höchst fein gepulvertem, bei 120° C. getrocknetem Zustande in das Kölbchen des in Fig. 132 abgebildeten Apparates, setzt 30 bis 40 cbcm Wasser zu und schliesst mit dem Pfropfen, in welchem ein mit in Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen gefülltes Rohr und eine zweite bis in die Flüssigkeit reichende Glasröhre eingesetzt ist, an welche oben ein kleines Stück Kautschukschlauch angeschoben wird, das man mit einem Holzpflöckchen schliesst. Man giesst nun durch das mit Bimsstein gefüllte Röhrchen 4 bis 5 cbcm concentrirte Schwefelsäure, wodurch jene Kohlensäure ausgetrieben wird, die sich in den Gangarten des Erzes befindet. Hat man vorher das Kölbchen und die in einem Gläs-

Fig. 132.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 8, S. 314.

[2]) Dessen „Lehrbuch der Titrirmethode", 4. Aufl., S. 621.

chen befindliche Schwefelsäure zugleich gewogen, und wägt man das Kölbchen mit dem nun leeren, aber nicht gereinigten Gläschen nach beendigter Gasentwickelung wieder, so erfährt man das Gewicht der so ausgetriebenen, in der Gangart befindlich gewesenen Kohlensäure; vor dem Zurückgeben des Apparates auf die Wage nimmt man das Holzpflöckchen fort und saugt an der seitlich gebogenen Spitze des Austrocknungsrohrs die Kohlensäure aus dem Kölbchen ab. Dann wird das Pflöckchen wieder eingesetzt und erst so der Apparat mit dem Gläschen wieder gewogen.

Nach geschehener Abwage nimmt man nun das Gläschen, worin die Schwefelsäure enthalten war, fort, setzt neben den Apparat ein anderes kleines Bechergläschen, in welches man etwa 4 g krystallisirte Kleesäure gegeben hat und tarirt beide genau ab. Man arretirt dann die Wage, nimmt den Apparat und das Gläschen fort, öffnet den Apparat mit der linken Hand, schüttet die Kleesäure aus dem Gläschen hinein, schliesst den Apparat schnell, und setzt das Gläschen mit etwa darin verbliebenen Resten wieder auf die Wage. Die Entwickelung der Kohlensäure beginnt sogleich, und wenn die Einwirkung aufhören will, erwärmt man den Apparat über einer kleinen Weingeistflamme, wodurch die Gasentwickelung wieder eingeleitet wird. Die Erwärmung darf aber nicht bis 100° C. geschehen, weil sonst die Oxalsäure von der Schwefelsäure allein in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zersetzt werden würde; diese Erwärmung wird bis zum völligen Aufhören jeder Gasentwickelung fortgesetzt, wobei die anfangs schwarze Farbe des Gemenges nach und nach in ein reines Braun übergeht, die Oberfläche der Flüssigkeit wird ruhig, und die Bodenfläche zeigt ein rothes Ansehen. Man nimmt dann den Apparat von der Flamme fort, saugt, wie vorhin, Luft durch, lässt erkalten, stellt den Apparat neben das Gläschen wieder auf die Wage und wägt. Der Gewichtsverlust entspricht der entwickelten Kohlensäure, von welcher 100 Gewichtstheile 98,86 Theilen Manganüberoxyd entsprechen und aus der gefundenen Ziffer, bezogen auf die Einwage, ergibt sich der Procentgehalt an nutzbarem Braunstein in der Probesubstanz. Man macht diese Probe der Controle wegen zweimal.

Methode von Fikentscher[1])-Nolte[2]). Der Braunstein wird mit Salzsäure gekocht, das entweichende Chlor durch eine Lösung von Eisenchlorür gebunden, und das dadurch gebildete Eisenchlorid mit metallischem Kupfer, wie bei der Fuchs'schen Eisenprobe, zerlegt. Es müssen zwei Proben vorgenommen werden, indem man in den in Fig. 111 S. 222 abgebildeten Apparat einmal 2 g völlig trockenen Braunsteins mit etwa 25 g reinen, oxydfreien Eisenvitriols und etwa 10 g genau gewogenen Kupferblechs bringt, alles mit reiner Salzsäure übergiesst, so dass der Kolben zur Hälfte gefüllt ist, und bis zum Farbloswerden oder so

[1]) Erdmann's und Marchand's Journal, Bd. 18, S. 160 und 173.
[2]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1859, S. 149 und 1864, S. 374.

lange kocht, bis die Lösung sehr lichtgrün gefärbt ist und sich nicht mehr ändert, dann das Kupfer abspült, trocknet und wägt.

Die zweite Probe wird mit der gleichen Gewichtsmenge Braunstein zuerst ohne Kupferzusatz gekocht, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist, dann ein genau gewogenes Kupferblech hinzugegeben, und in einem gleichen Apparat, wie früher, verfahren. Der Kupferverlust in der zweiten Probe entspricht bloss dem in der Probe enthaltenen Eisenoxyd, der Kupferverlust in der ersten Probe entspricht dem Eisenoxyd und Manganüberoxyd, die Differenz beider Verluste entspricht dem Manganüberoxyd.

Weil:

$$MnO_2 + 2\,Cu + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,CuCl + 2\,H_2O,$$

verhalten sich:

$$2\,Cu : MnO_2 = 126{,}7 : 87{,}14 = m : x,$$

wenn mit m die Gewichtsdifferenz der beiden Kupferverluste bezeichnet wird, woraus sich x als Manganüberoxyd berechnet.

Levol[1]) oxydirt eine Eisenoxydullösung von bekanntem Eisengehalt durch das aus dem Braunstein entwickelte Chlor und misst den nicht oxydirten Antheil Eisenoxydullösung mit Kaliumpermanganat.

Nach F. Mohr[2]) lässt sich der Peroxydgehalt auch sehr gut titrimetrisch bestimmen, wenn man das bei der Lösung entwickelte Chlor von einer Lösung von Natriumbicarbonat absorbiren lässt und darin das übergegangene Chlor mit arsenigsaurem Kali misst. 1 cbcm zehntelarsenigsaure Kalilösung entspricht 0,00436 g Manganüberoxyd.

Bestimmung des Mangans auf elektrolytischem Wege nach A. Riche[3]). Eine bloss Mangan enthaltende, schwefelsaure oder salpetersaure Lösung setzt man bei Gegenwart von nur wenig des Metalls der Einwirkung zweier Bunsen'scher Elemente aus; das Mangan wird unter Erwärmen bei 70 bis 90° C. im Wasserbade als Bioxyd ausgefällt, indem man die Lösung in einem Platintiegel behandelt, welcher den positiven Pol bildet, während der negative Pol durch eine Platinspirale hergestellt wird. Man decantirt nach geschehener Ausfällung das Manganperoxyd auf ein Filter, verbrennt dasselbe in einem tarirten Tiegel und wägt. In der Kälte ist die Ausfällung langsamer; Gegenwart von viel Eisen ist nachtheilig, und muss dieses durch Bariumcarbonat erst ausgefällt, und dann das Filtrat dem galvanischem Strome ausgesetzt werden. Unschädlich für diese Bestimmung sind Anwesenheit von Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Magnesium, Aluminium und Alkalien sowie alkalischer Erden.

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 85, S. 299. F. Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, 4. Aufl., S. 204 und 629.

[2]) Dessen „Lehrbuch der Titrirmethode", 4. Aufl., S. 371.

[3]) Comptes rendus, 23. Juillet, 1877. Berg- und Hüttenmännische Zeitung. 1878, S. 381. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 17, S. 216.

Bestimmung der einzelnen Oxydationsstufen des in einem Braunstein enthaltenen Mangans nach F. Mohr [1]). Man wägt zweimal gleiche Mengen von derselben Probepost ab, und bestimmt aus einer Post unter Zugabe von Kleesäure direct den Kohlensäureverlust nach der Fresenius-Will'schen von Mohr modificirten Methode, die zweite Post verwandelt man vorher durch starkes Glühen in Manganoxyduloxyd und behandelt diese dann ebenso.

Der aus der Wechselwirkung von Kleesäure und Manganoxyden an die Oxalsäure abgegebene freie Sauerstoff beträgt $^{16}/_{88}$ oder $^{2}/_{11}$ des Gewichts der Kohlensäure, d. i. das vierte Atom Sauerstoff für die gebildeten 2 Atome Kohlensäure. Heissen wir die aus dem unveränderten Braunstein entwichene Kohlensäure A, so ist jene freie Sauerstoffmenge:

$$\frac{2}{11} A = p.$$

Von dem durch das Glühen erhaltenen Manganoxyduloxyd geben 3 Atome Manganoxydul 1 Atom Sauerstoff zur Bildung von 2 Atomen Kohlensäure ab, denn:

$$Mn_3O_4 = 3\,MnO + O.$$

Nennt man die aus dem weiss geglühten Braunstein entwichene Kohlensäure B, so ist:

$$88 : 213 = B : MnO$$

(weil $2\,CO_2 = 88$ und $3\,MnO = 213$), woraus:

$$MnO = \frac{213\,B}{88} = 2{,}4205\,B = m.$$

Enthält nun ein zu untersuchender Braunstein $x\,MnO_2$ und $y\,Mn_2O_3$, so ist:

$$x + y = m + p \quad \ldots\ldots\ldots \text{I.}$$

Das Manganüberoxyd enthält $0{,}1836 = \frac{16}{87}$, das Manganoxyd $0{,}101 = \frac{16}{158{,}3}$ freien Sauerstoff, die ganze Menge freien Sauerstoffs aber ist p, somit ist auch:

$$0{,}1836\,x + 0{,}101\,y = p \quad \ldots\ldots\ldots \text{II.}$$

Aus I. erhält man:

$$y = m + p - x,$$

und aus II. ergibt sich:

$$y = p - \frac{0{,}1836\,x}{0{,}101};$$

---

[1]) Dessen „Lehrbuch der Titrirmethode", 4. Aufl., S. 635.

hieraus folgt nun, dass:

$$m + p - x = p - \frac{0{,}1836\,x}{0{,}101},$$

$$0{,}101\,(m + p) - 0{,}101\,x = p - 0{,}1832\,x,$$

$$0{,}0829\,x = p - 0{,}101\,(m + p)$$

und:

$$x = p - \frac{0{,}101\,(m + p)}{0{,}0829}.$$

Kennt man nun x, so ergibt sich y aus I., denn:

$$y \doteq m + p - x.$$

Einfluss fremder Beimengungen auf den Werth des Braunsteins. Alle mit dem Braunstein vorkommenden, in Salzsäure löslichen, also einen Mehraufwand an Salzsäure bedingenden Beimengungen drücken dessen Werth (Preis) herab, und deshalb sollen diese Verunreinigungen bekannt sein. In welcher Weise ein Eisengehalt bestimmt wird, ist in diesem Abschnitt gesagt worden; man misst bei der Aufschliessung mit Salzsäure das Eisen am zweckmässigsten mit Zinnchlorür oder nach dem Verfahren von Mohr.

Die Bestimmung der Carbonate kann in der schon ebenfalls angegebenen Weise vorgenommen werden, oder aus dem Gewichtsverlust derart, dass man 1 bis 2 g des Braunsteins mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte digerirt, abfiltrirt, wäscht, bei 120° C. trocknet und wiederholt wägt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen übereinstimmen; die grösste Menge der Carbonate bildet der kohlensaure Kalk.

Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch Trocknen des Braunsteins bei 120° C. in einem tarirten Gefäss bis zu constantem Gewicht bestimmt.

Arsen.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen werden auf trockenem und nassem Wege geprüft und bezwecken entweder die:

Bestimmung der ausbringbaren Menge Arsens, oder die

Bestimmung der ausbringbaren Menge arseniger Säure, oder die

Bestimmung der ausbringbaren Menge der gefärbten Arsengläser und des nöthigen Verhältnisses der die letzteren zusammensetzenden Körper zur Erzielung schöner Farbentöne.

Erze.

a) Arseneisen, Löllingit ($FeAs_2$) mit 72,8 Proc. Arsen, silberweiss bis stahlgrau, Strich schwarz, spröd, Härte 5 bis 5,5, specif. Gewicht 7,1 bis 7,4. Im Kolben erhitzt gibt er ein Sublimat von metallischem Arsen, auf Kohle vor dem Löthrohr starken Knoblauchgeruch von Arsensuboxyd und einen weissen Beschlag von arseniger Säure, in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhält man ein Sublimat von arseniger Säure. Dieselbe verflüchtigt sich auf Kohle sehr rasch und leicht und wird auf dieser mit Soda unter Verbreitung von Knoblauchgeruch zu metallischem Arsen reducirt. Auf Kohle für sich behandelt hinterlässt das Mineral einen schwarzen magnetischen Rückstand.

b) Arsenkies, Arsenopyrit, Misspickel ($FeAs_2 + FeS_2$) mit 46,6 Proc. Arsen, silberweiss bis lichtgrau, Strich schwarz, spröd, Härte 5,5 bis 6,0, specif. Gewicht 6,0 bis 6,2. Im Kolben erhitzt gibt er zuerst ein rothes, dann ein braunes Sublimat von Schwefelarsen, worauf noch metallisches Arsen sublimirt wird, auf Kohle hinterlässt er nach dem Austreiben des Arsens eine schwarze magnetische Kugel.

c) Arsenhaltige Kobalt-, Nickel- und Zinnerze.

Von Hüttenproducten sind es hauptsächlich die Speisen, welche grössere Mengen Arsen enthalten.

Arsenproben auf trockenem Wege.

Probe auf metallisches Arsen. Sublimirprobe. Man bringt in eine an einer Seite geschlossene Thonröhre 250 bis 300 g Probesubstanz, legt davor eine Schicht Kohlenpulver, und mengt auch noch 30 bis 35 g davon zu dem Probemehl, wenn es arsenige Säure enthält, und wenn Schwefelmetalle gegenwärtig sind, setzt man etwas Pottasche oder Kalk zur Bindung des Schwefels zu. Die richtige Menge dieses Zuschlags muss aber durch Vorversuche ermittelt werden, denn es dürfen keine gefärbten Arsensublimate mit übergehen. Die Thonröhre wird in einen Windofen eingesetzt und an das herausragende Ende ein spiralförmig gewundenes Eisenblech angelegt, eine Tutte daran lutirt, und das Rohr durch ein oder zwei Stunden bis zur Rothgluth erhitzt. Das übersublimirte Arsen findet sich zum grössten Theil in dem Eisenblech und fällt bei dem Aufrollen desselben ab, etwas Arsen findet sich in der Tutte; man vereinigt beide Sublimate und wägt. Ist die Vorlage klein und nicht stärker erhitzt, als die übergehenden Arsendämpfe, so fällt das übersublimirte Arsen weiss aus, es ist dann stark metallisch glänzend, schuppig und an der Luft wenig oxydirbar; man nennt dasselbe Fliegenstein, und dieser ist Handelswaare. Wenn dagegen die Vorlage gross ist und viel kühler, als die übergehenden Arsendämpfe, so erhält man ein graues Product in Pulverform, welches grauer Arsenik genannt wird.

Probe auf arsenige Säure. Man bringt 5 g des Probirgutes in eine an beiden Enden offene, an dem einen Ende abgebogene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase derart, dass die Probesubstanz in den einen Schenkel zu liegen kommt, welcher etwas ansteigt, und über einer Lampe bei der Probe erhitzt wird; das niedergebogene Ende passt in den Hals einer Woulf'schen Flasche, deren anderen Hals man mit einem Aspirator in Verbindung bringt, und mit dessen Hilfe während des Versuchs Luft durch den Apparat angesogen wird. Ist alles vorgerichtet, so wird das Rohrende, welches die Probe enthält, erhitzt, gleichzeitig der Aspirator in Thätigkeit gesetzt, und wenn kein Sublimat von arseniger Säure mehr abgegeben wird, treibt man durch Vorrücken der Flamme die arsenige Säure in den abgekrümmten Theil des Rohres, schneidet diesen dann ab, kehrt mit einer Federfahne die arsenige Säure aus, bringt die in der Flasche condensirte dazu, und wägt sie zusammen.

Probe auf gefärbte Arsengläser. Diese Proben haben zum Zweck, entweder die ausbringbare Menge von Schwefelarsen aus den Verhüttungsposten zu bestimmen, oder zu ermitteln, bei welchem Verhältniss der Beschickung die schönste Farbe des Products oder eine bestimmte Farbenuançe dargestellt werden kann.

Probe auf rothes Arsenglas. Realgarprobe. Dasselbe wird im Grossen durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelkies mit Arsen-

kies erhalten, wozu man gewöhnlich gleiche Theile nimmt, obwohl dies dem stöchiometrischen Verhältniss nicht genau entspricht. Man macht deshalb zuerst einige Vorversuche, und bringt dann 50 g des durch die vorläufigen Untersuchungen ermittelten Gemenges in eine an einer Seite geschlossene Glasröhre, erhitzt dieselbe an der Stelle, wo sie die Probesubstanz enthält, kehrt nach beendeter Sublimation das Sublimat mit einer Federfahne aus, und wägt; war dasselbe jedoch von ungleichartiger Farbe, so schmilzt man dasselbe in einem bedeckten Porcellantiegel bei Luftabschluss um, wobei man durch Zusatz von Schwefel lichtere, durch Zusatz von Arsen dunklere Farben erhalten kann. Das Realgar soll schön morgenroth und durchscheinend sein, und einen schwachen Stich ins Bräunliche haben. Stöchiometrisch berechnet sich für das Realgar (As_2S_2) ein Gemenge von 130,4 Gewichtstheilen Schwefelkies und 152,1 Theilen Arsenkies, welches Gemenge jedoch, weil die Gewinnung des Schwefels und Arsens durch Sublimation unvollkommen ist, immer entsprechend modificirt werden muss.

Probe auf gelbes Arsenglas (Rauschgelb, Auripigment). Man erzeugt dasselbe durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure mit Schwefel; gewöhnlich werden auf 100 Gewichtstheile arseniger Säure 14 bis 17 Theile Schwefel angewendet. Man nimmt 10 bis 20 g des Gemenges zur Probe, welche man in einem Glaskölbchen entweder bis zu beginnender Sublimation zusammenschmilzt, oder man erzeugt, wie bei der Realgarprobe, ein Sublimat, das man umschmilzt. Das natürlich vorkommende Rauschgelb hat die Zusammensetzung As_2S_3, das künstlich dargestellte ist stets ein Gemisch von arseniger Säure und Schwefelarsen, welche, wenn man sie in dem stöchiometrischen Verhältniss von 246 Arsentrisulfid mit 198 arseniger Säure zusammenschmilzt, immer weniger schöne gelbe Farbentöne geben, als wenn man weniger Schwefel nimmt.

Das Realgar ist am leichtflüssigsten, etwas schwerer flüssig ist das Rauschgelb, die arsenige Säure ist am strengflüssigsten.

Arsenprobe auf nassem Wege.

Bestimmung des Gesammtarsengehaltes durch Gewichtsanalyse. Man schmilzt 1 g des Probemehls mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Salpeter und dem 2fachen Gewicht calcinirter Soda in einem Porcellantiegel, der mit dem Gemenge nur zur Hälfte gefüllt sein darf, laugt die arsensauren Alkalien mit heissem Wasser aus, filtrirt, setzt etwas Salpetersäure zu dem Filtrat, dampft zur Trockene ab, um die Kieselerde abzuscheiden, nimmt den Rückstand in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf, und filtrirt ab. Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak, gibt Salmiak zu, und fällt das Arsen mit ammoniakali-

scher Magnesiamischung als arsensaures Doppelsalz, welches man nach 12- bis 24stündigem Stehenlassen auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, mit Ammoniak haltendem Wasser wäscht, mit dem Filter bei 100° C. trocknet und so oft wägt, bis sich bei den wiederholten Wägungen keine Gewichtsdifferenzen mehr zeigen. 100 Gewichtstheile des arsensauren Ammonmagnesiums enthalten 60,51 Arsensäure, woraus man den Gehalt an Arsen oder arseniger Säure berechnet, indem 100 Theile Arsensäure 65,21 Theilen Arsen oder 86,08 Theilen arseniger Säure entsprechen.

Nach **Märker** stellt man die Magnesiamischung dar aus 110 Gewichtstheilen krystallisirten Chlormagnesiums, 140 Theilen Salmiak, 700 Theilen concentrirtem Ammoniak und 1300 Theilen Wasser.

Maassanalytische Probe auf arsenige Säure nach F. Mohr[1]). Man löst von dem die arsenige Säure enthaltenden Probirgut nur so viel, dass etwa 0,1 g arsenige Säure darin enthalten ist, in Natriumcarbonat, setzt Stärkelösung hinzu, verdünnt stark, und titrirt mit Zehnteljodlösung bis zum Eintritt der blauen Farbe:

$$2\,(K\,As\,O_2) + 4\,J + 2\,K_2O = 2\,(K\,As\,O_3) + 4\,K\,J.$$

Die Oxydation der arsenigen Säure erfolgt nur in alkalischer Lösung vollständig, ein Cubikcentimeter der Zehnteljodlösung entspricht 0,0045 g arseniger Säure. Die Probe gibt aber nur mit reinen Substanzen sehr scharfe Resultate und ist nur für arsenige Säure (nicht für Arsentrisulfid) anwendbar[2]).

Titrebestimmung der Zehnteljodlösung[3]). Der Wirkungswerth der Zehnteljodlösung muss auf reine arsenige Säure bestimmt werden, d. h. sie muss frei von Schwefel sein, sowie auch die angewendeten Alkalien keinen Schwefel enthalten dürfen; man prüft deshalb die arsenige Säure auf einen Schwefelgehalt, indem man sie in einer Porcellanschale sublimirt, auf welche man eine andere stürzt, und sollte sich hier anfangs ein gefärbtes Sublimat zeigen, so wird so lange erhitzt, bis dieses mit einem rein weissen Sublimat bedeckt ist, worauf man die Deckschalen wechselt und weiter sublimirt. Man wägt von der reinen sehr fein geriebenen Säure 4,95 g ab, löst sie in einem Kochkolben mit Natriumbicarbonat und etwa 200 cbcm Wasser, giesst die klare Lösung ab, setzt noch in kleinen Portionen Natronsalz und Wasser zu, bis zu völliger Lösung, übergiesst in einen Einliterkolben, setzt noch etwa 20 bis 25 g Natriumbicarbonat hinzu, und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Lösung pipettirt man 10 cbcm ab, setzt Stärkelösung, Natriumbicarbonat und etwa 150 cbcm Wasser zu, und titrirt nun mit Jodlösung, bis der letzte Tropfen blau färbt. Die blaue Färbung darf durch Zusatz von Natriumcarbonat nicht verschwinden.

---

[1]) Dessen „Lehrb. d. Titrirmeth." 4. Aufl. S. 356.
[2]) Ebenda, S. 357.
[3]) Ebenda, S. 352.

Clermont und Frommel[1]) wollen die Wahrnehmung gemacht haben, dass die Sulfide der Gold-Zinn- und Silber-Kupfergruppe mit Ausnahme des Schwefelkupfers, Schwefelwismuths und Schwefelquecksilbers in kochendem Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Metalloxyd zersetzt werden, und dass die bei Gegenwart von Schwefelarsen gebildete arsenige Säure hiebei vollständig in Lösung geht; man soll zur Bestimmung des Arsens die durch Schwefelwasserstoff gefällten abfiltrirten und rein ausgewaschenen Sulfide von dem Filter in ein Becherglas spülen, darin 25 bis 30 Minuten mit Wasser kochen, und hierauf wieder filtriren, in dem Filtrat soll sich das gesammte Arsen, und nur dieses, als arsenige Säure vorfinden.

Bislang wurde dafür gehalten, dass das Arsensulfür bei dem Kochen mit Wasser nicht angegriffen werde, oder nur eine sehr unbedeutende Zersetzung erleide[2]); da die angeführte Trennungsmethode eine sehr bequeme Bestimmung des Arsens durch die Maassanalyse zulassen würde, habe ich einige Untersuchungen von Speisen mit vorwaltendem Arsengehalt (auch bis 30 Proc. davon) vorgenommen, um dieses auffallende Verhalten des Schwefelarsens kennen zu lernen.

Die Resultate meiner Versuche haben mich belehrt, dass diese Zersetzung keinesfalls eine vollständige sei; ein $^1/_2$- bis 1-stündiges Kochen mit Wasser bewirkt wohl die Zersetzung eines Theils des Schwefelarsens, auch habe ich den als arsenige Säure in Lösung gegangenen Theil desselben allerdings nicht unbedeutend gefunden, denn er stellte sich durchschnittlich auf etwa 25 Proc. des in den Probeposten auf analytischem Wege gefundenen Arsengehaltes. Es ergibt sich aber hieraus, dass diese Methode für keinen Fall zur Trennung des Arsens von den übrigen Metallen und zur Bestimmung desselben dienen kann.

[1]) Bulletin de la société chimique, 1878, tom. 29, p. 290.

[2]) „Fresenius" Anleitung zur quant. Analyse, 6. Aufl. 1871, S. 196.

Schwefel.

Je nach dem Zweck, den man durch die Schwefelbestimmungen zu erreichen beabsichtigt, ist die Ausführung der Probe eine sehr verschiedene; auf den Hüttenwerken handelt es sich hauptsächlich um die folgenden Ermittelungen:

1) Bestimmung der Lechgiebigkeit eines Erzes.

2) Bestimmung des Lechrückhalts einer Schlacke.

3) Bestimmung der aus einem Schwefelerze ausbringbaren Schwefelmenge.

4) Bestimmung des Röstgrades eines gerösteten Erzes oder Hüttenproductes.

5) Bestimmung des in den Röstgasen enthaltenen Schwefeldioxyds.

Einige dieser Proben werden auf trockenem, einige auf nassem Wege vorgenommen.

Zur Gewinnung des Schwefels oder der Schwefelsäure dienen:

1) Erze. a. Gediegen Schwefel, theils in compacten Massen, theils als Schwefelerde vorkommend und dann mit verschiedenem Schwefelgehalt. Im Kolben sublimirt er, bei 180° C. schmilzt er und bei 270° C. entzündet er sich und verbrennt mit blauer Flamme unter dem charakteristischen, bekannten Geruch nach schwefliger Säure.

b. Pyrit, Eisenkies, Schwefelkies und Markasit, Strahlkies (FeS_2), mit 53,3 Proc. Schwefel, speisgelb bis goldgelb, zuweilen bunt angelaufen, Strich braunschwarz, Härte 6 bis 6,5, specif. Gew. 4,6 bis 5,2. Im Kolben geben beide Sublimate von Schwefel, in einem auf beiden Seiten offenen Glasrohre schweflige Säure, auf Kohle schmelzen sie nach Vertreibung des überschüssigen Schwefels in der inneren Flamme zu einem grauschwarzen, magnetischen Korn.

Speciell zur Gewinnung von Schwefelsäure dienen:

c. Geschwefelte Blei-, Silber-, Kupfer- und Zinkerze.

2) Von Hüttenproducten die Leche.

Schwefelproben auf trockenem Wege.

Bestimmung der Lechgiebigkeit. Lechprobe. Rohsteinprobe. Diese Probe bezweckt die Ermittelung der Menge an Schwefelmetall, welche ein Erz oder Zuschlagskies bei seinem Verschmelzen liefert.

Man bringt 5 g des Probemehls mit 0,5 g Colofonium gemengt in eine Tutte, gibt darauf 10 bis 15 g Borax und 1 bis 2 g metallfreien Glases, und setzt zu quarzigen Erzen noch etwa 5 g Marmor oder Flussspath zu, gibt darüber eine starke Kochsalzdecke, darauf ein Stückchen Kohle, bedeckt und lutirt die Tutte, und erhitzt sie allmälig etwa eine Stunde hindurch bis zu Gelbrothgluth. Hiebei werden Sulfate zu Schwefelmetallen reducirt, höhere Schwefelungsstufen übergehen in niedrigere Verbindungen, und beide sammeln sich als König unter der Schlackendecke an, welche die Erdarten aufgelöst enthält. Nach erfolgtem Erkalten werden die Tutten zerschlagen, die Könige vorsichtig ausgeschlackt und sogleich gewogen, weil an Schwefeleisen reiche oder nur aus diesem bestehende Könige in Folge eines Gehaltes an Schwefelnatrium sehr bald zerfallen.

Probe und Gegenprobe sollen bis auf 1 Proc. übereinstimmen, die Schlacke soll gut geflossen, glasig sein und leicht zerspringen; sie soll sauer (über Singulosilicat) sein, weil so die Abscheidung des Lechs vollständiger erfolgt, und nichts von der Schlacke mechanisch zurückgehalten wird.

Der Lechkönig wird zerschlagen und nach dem Bruchansehen auf seine Bestandtheile beurtheilt. Ein bloss aus Schwefeleisen bestehender König ist speisgelb und feinkörnig auf dem Bruche, von Kupferkies wird er mehr hochgelb, von Kupferglanz blaugrau, von Bleiglanz weissgrau und blätterig, von Zinkblende strahlig oder blätterig bei grauer Farbe, und bei viel Schwefelzink ist das Korn eckig und wegen seiner Strengflüssigkeit nicht gehörig von der Schlacke getrennt. Arsen und Antimon machen den König auf dem Bruche grau und feinkörnig, mehr weniger speisig, und manchmal finden sich zwei Schichten, Speise und Stein, über einander. Je weniger Schwefeleisen das Lech enthält, um so später zerfällt es, oft erst nach einigen Tagen, und zinkische Leche zerfallen gar nicht.

Lecharmen Erzen gibt man zur besseren Ansammlung ihres Lechgehaltes eine gewogene Menge Kupfer oder eine gewogene Menge reinen Kieses von bekanntem Lechgehalt zu, welche dann in Abzug gebracht werden.

Zu Pribram werden Kiese zu 5 g eingewogen und mit $^2/_3$ eines Gemenges, bestehend aus 10 g Boraxglas und 50 g ordinärem Glas, dann 0,5 g Kohlenstaub gemengt, in die Tutte geschüttet, das letzte Drittel

des Gemenges darüber gestreut, mit Kochsalz bedeckt, ein Kohlenstückchen aufgelegt, die Tutte geschlossen und lutirt, und in den mässig rothglühenden Steinkohlenwindofen eingetragen, sobald aber die Tutten die Temperatur des Ofens angenommen haben, wird Kohle nachgeschürt und 30 bis 35 Minuten lang geschmolzen, wobei die Temperatur bis zur hellen Rothgluth gesteigert wird.

Bestimmung des Lechrückhalts einer Schlacke. Gering silicirte Schlacken halten Lechtheilchen mechanisch eingeschlossen zurück. Um diesen Lechrückhalt, von welchem auch die Absetzbarkeit einer Schlacke abhängt, kennen zu lernen, beschickt man zu Pribram 30 g Schlacke mit 20 g Boraxglas und 50 g ordinärem Glas, gibt darauf eine Kochsalzdecke, auf diese ein Kohlenstückchen, und schmilzt $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden bei Gelbrothgluth.

Bestimmung der ausbringbaren Schwefelmenge aus Schwefelerden und Kiesen. Schwefelprobe. $^1/_2$ bis 1 Kilo der Probesubstanz wird in thönernen Retorten bei starker Rothgluth sublimirt, an deren Hals ein Porcellanrohr angesetzt ist, das ganz wenig in eine Schale mit Wasser taucht; der Schwefel fliesst theils in das Wasser ab, theils setzt er sich als Sublimat im Innern des Porcellanrohrs an. Wenn kein Schwefel mehr übergeht, nimmt man den Vorstoss fort, erwärmt ihn, lässt den Schwefel in das Wasser abfliessen, sammelt ihn zuletzt, trocknet und wägt.

Probe auf Schwefel in Schwefelerden von Th. Gerlach[1]). Diese Bestimmung ahmt das für die Schwefelgewinnung aus Schwefelerden im Grossen von Gerlach angegebene Verfahren nach, und beruht auf der Verflüchtigung und Destillation des Schwefels unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf. Es dient hiezu der in Fig. 133 dargestellte Apparat. Eine kleine tubulirte Glasretorte *a* von etwa 150 bis 200 cbcm Inhalt wird mit einer gewogenen Menge der Probesubstanz zu $^1/_4$ bis $^1/_3$ gefüllt und so gestellt, dass das Ende des Retortenhalses unter das Niveau des in einer Schale *b* vorgelegten Wassers taucht. Durch die mit einem Kork verschlossene Tubulatur der Retorte ist ein Glasrohr *c* gesteckt, das bis auf etwa 8 mm Entfernung von der Oberfläche der eingefüllten Probesubstanz hinabreicht, und mit Gyps in ein 1 cm weites, eisernes Gasrohr *d* eingekittet wird, dessen Fortsetzung mehrfach gewunden ist, und dessen etwa 1 m betragende Windungen in einen Windofen gelegt werden, wo man sie während des Versuchs bis zu Rothgluth erhitzt.

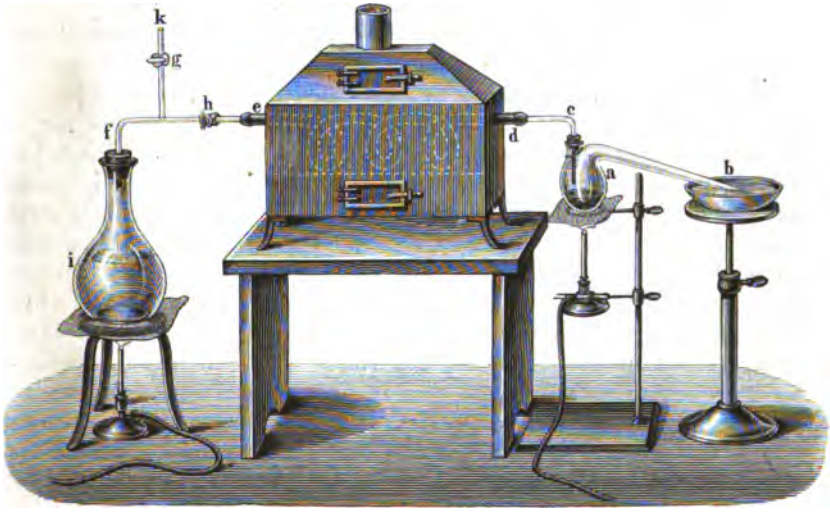
In das andere gerade Ende des Gasrohrs bei *e* ist das mit einem abzweigenden Röhrchen versehene Rohr *f* eingekittet, an welchem die beiden Hähne *g* und *h* angebracht sind, und dessen umgebogenes Ende in den Verschluss des einige Liter Wasser fassenden Kochkolbens *i* eingesetzt ist.

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 230, S. 66.

Ist die gewogene Untersuchungspost in die Retorte eingetragen, das Gasrohr in den Windofen eingesetzt und die Verbindung dieser beiden Theile des Apparates hergestellt, so wird Wasser in den Kochkolben gefüllt, derselbe mit dem Gasrohr verbunden, und das Wasser darin zum Sieden gebracht. Gleichzeitig wird in dem Windofen Feuer gegeben, bis das Gasrohr roth glüht, und zuletzt die Retorte *a* durch eine Flamme schwach erhitzt. Anfangs ist der Hahn *h* geschlossen und der Wasserdampf entweicht bei offenem Hahn *g* durch das Zweigrohr *k*; sobald jedoch in *a*

Fig. 133.



der Schwefel ganz schwach zu sublimiren beginnt, wird *g* geschlossen, und der Hahn *h* geöffnet. Der Wasserdampf ist nun gezwungen, das Gasrohr zu durchziehen, streicht in überhitztem Zustand über die Probesubstanz in der Retorte und reisst den schmelzenden Schwefel in Dampfform mit in die Schale *b*, wo er sich mit rein hellgelber Farbe auf dem Boden derselben ansammelt, und nach beendeter Destillation herausgenommen, getrocknet und gewogen wird.

Die Retorte *a* muss dicht hinter dem Ueberhitzungsapparat liegen, damit der überhitzte Wasserdampf nicht wieder abkühlen könne, bevor er zu der Probepost gelangt.

Annähernde Bestimmung einer möglichen Schwefelausbeute aus Kiesen nach Anthon[1]). 2 g gröblich gepulverter Kies werden in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr aus schwer

[1]) Dingler's Journal, Bd. 161, S. 115. Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 1, S. 111.

schmelzbarem Glase von 25 bis 30 cm Länge und 8 mm Weite gebracht, in dasselbe dann, um Luftcirculation zu vermeiden, wodurch im Innern Schwefel verbrennen würde, eine etwas engere, einerseits ebenfalls zugeschmolzene, mit dem offenen Ende nach innen gekehrte Röhre bis auf etwa 7 mm Entfernung von dem Kies eingeschoben, das Rohr bis zum Erweichen des Glases erhitzt, dann erkalten gelassen, das Röhrenstückchen, an dem sich das Sublimat von Schwefel angesetzt hat, abgeschnitten und gewogen, dann durch Erhitzen der Schwefel daraus verjagt, und das Röhrenstück wieder gewogen, wobei man aus der Gewichtsdifferenz das Gewicht des Schwefels erfährt.

Prüfung quarziger Kiese auf ihren Gehalt an reinem Schwefelkies nach Anthon[1]). Diese Bestimmung ist ebenfalls eine nur approximative und beruht auf Messung; sie gründet sich auf die Verschiedenheit der specifischen Gewichte des Schwefelkieses (4,9 bis 5,0) und des Quarzes (2,8). Man stellt sich zunächst die Messröhre her in folgender Weise: $^1/_2$ Loth (8,75 g) reiner, fein gepulverter Schwefelkies werden in ein 15 cm langes und 7 bis 8 mm weites Glasrohr gebracht, und dasselbe einigemale aufgestossen, bis sich die Probe nicht mehr setzt: man bezeichnet den Stand des Pulvers in dem Glasrohr mit einem Feilstrich, leert den Kies aus, und bringt ein gleiches Gewicht zu gleichem Korn gepulvertes und gesiebtes Quarzpulver in das Rohr, das man ebenfalls aufstösst, bis das Volumen sich nicht mehr ändert, dessen Stand ebenfalls mit einem Feilstrich bezeichnet wird. Den Zwischenraum zwischen beiden Strichen theilt man in 50 gleiche Theile, von welchen jeder 2 Proc. Schwefelkies entspricht. Der zu prüfende quarzige Schwefelkies wird gepulvert, durch dasselbe Sieb gesiebt, und das gleiche Gewicht desselben in der Messröhre gemessen. Unreine, andere Schwefelmetalle enthaltende Eisenkiese können in dieser Art nicht geprüft werden; für eine andere Gangart, wie Quarz führende Kiese müssen in gleicher Weise besondere Messröhren hergestellt werden.

Schwefelproben auf nassem Wege.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Röstgrades eines Erzes oder Hüttenproductes. Es gelingt nie, durch den Röstprocess aus einem Erz oder Hüttenproduct den Schwefel vollständig zu entfernen, doch hängen von der besseren oder minderen Abröstung häufig die Erfolge der Schmelzprocesse ab, und es ist deshalb wichtig, den Schwefelrückhalt, beziehentlich den Gehalt der Röstpost an Schwefelsäure, welche bei einem reducirenden

[1]) Dingler's Journal, Bd. 161, S. 115. Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 1, S. 111.

Schmelzen zu unerwünschter Lechbildung Veranlassung gibt, zu kennen, und werden die Röstarbeiter gewöhnlich für weniger aufmerksam durchgeführte Röstungen mit Strafen belegt.

Diese Probe wird folgends vorgenommen: 1 bis 2 g des Probemehls werden mit Königswasser in Lösung gebracht, hierauf der unlösliche Rückstand abfiltrirt, das Filtrat stark verdünnt, erwärmt und die Schwefelsäure darin mit Chlorbarium gefällt, das Bariumsulfat nach dem Absetzen abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen — oder man schliesst mit dem vierfachen Gewicht Soda und Salpeter oder bloss mit Salpeter auf, filtrirt, dampft das Filtrat zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt in mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf, kocht zur Austreibung der salpetrigen Säure, fällt, und verfährt sonst in bekannter Weise. Auf den Hütten wird das Aufschliessen gewöhnlich in eisernen Schalen in der Muffel vorgenommen, und ist für Vornahme dieser Bestimmung nach letzterer Methode erforderlich, dass die Röstpost frei von Gyps oder Barit sei, da die in diesem enthaltene Schwefelsäure mit bestimmt würde.

Auf den Hütten des Unterharzes wird der Schwefel in rohen und gerösteten Erzen derart bestimmt, dass man $^1/_2$ Probircentner = 1,875 g mehrere Stunden in der Kälte mit rauchender concentrirter Salpetersäure digerirt, dann Salzsäure zufügt und kocht, bis alle salpetrige Säure entfernt ist, hierauf mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Schwefelsäure mit Chlorbarium fällt.

Maassanalytische Bestimmung des Schwefels in Kiesen. Anthon[1]) schliesst die Probepost mit dem 4- bis 5-fachen Salpeter und $1^1/_2$-fachen Gewicht calcinirter Soda auf, und titrirt das mit heissem Wasser gewonnene Extract nach dem Auskühlen mit Chlorbariumlösung.

Wildenstein[2]) fällt die Schwefelsäure mit einer dem Volum nach bekannten, im Ueberschuss zugesetzten Chlorbariumlösung von bekanntem Salzgehalt, und titrirt das zu viel zugesetzte Chlorbarium mit neutralem Kaliumchromat, wo sich aus der Differenz jene Menge Chlorbariumlösung ergibt, welche zum Ausfällen der Schwefelsäure nöthig war.

Pelouze[3]) schliesst den Schwefelkies mit 5 Theilen Natriumcarbonat, 7 Theilen Kaliumchlorat und 5 Theilen Chlornatrium auf, laugt aus, und bestimmt im Filtrat das nicht gesättigte Natriumcarbonat mit Normalschwefelsäure, wobei sich ebenfalls aus der Differenz der ganzen zur Neutralisation der eingewogenen Soda nöthigen Menge Schwefelsäure gegenüber dem wirklichen Verbrauch die in dem Probirgut enthaltene Schwefelsäure berechnen lässt. Bei Prüfung gerösteter Kiese bleibt das Kochsalz weg.

---

[1]) Dingler's Journal, Bd. 161, S. 115.
[2]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1863, S. 6.
[3]) Compt. rend. T. LIII, p. 685. Ztschr. f. anal. Chemie, Bd. 1, S. 249.

Kolb[1]) empfiehlt zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen die gewogene Probe mit gewogenen Mengen von Kupferoxyd und kohlensaurem Natron zu mengen, und das Gemenge an der Luft zu erhitzen, wobei der Schwefel rasch und vollständig in Schwefelsäure überführt wird. Die Reaction geht ohne Schmelzung vor sich, und beruht diese Probe auf der grösseren Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel, sowie auf der Eigenschaft des Schwefelkupfers, beim Erhitzen an der Luft noch weit unter dunkler Rothgluth sehr leicht in schwefelsaures Salz überzugehen. Von gerösteten Schwefelkiesen werden, wenn der Schwefelgehalt muthmaasslich 10 Proc. erreicht, 5 g, von besser gerösteten 10 g in fein gepulvertem Zustande abgewogen, mit 50 g fein gepulvertem Kupferoxyd und 5 g kohlensaurem Natron innig gemengt, in einer Schale von Eisen, Kupfer oder Platin erhitzt, wobei die Temperatur so niedrig gehalten wird, dass sie nie beginnende Rothgluth übersteigt, und mit einem Glasstab oder Metalldraht während des Erhitzens umgerührt. In einer Viertelstunde ist die Operation beendet; man behandelt dann die erhitzte Post mit heissem Wasser, filtrirt, und bestimmt den nicht in Sulfat übergegangenen Theil des Natriumcarbonats maassanalytisch.

Bestimmung des Schwefelgehaltes in kupferhaltenden Kiesen und Abbränden nach Fresenius[2]). 0,5 g werden in fein gepulvertem und völlig getrocknetem Zustande mit 10 Theilen einer Mischung von 1 Thl. Kalisalpeter und 2 Thln. Natriumcarbonat in einem Platintiegel mit einem Glasstab gemischt, das Gemenge mit einer Schicht der oben angegebenen Mischung bedeckt und allmälig geschmolzen, einige Zeit im Schmelzen erhalten, dann erkalten gelassen, mit Wasser unter Erwärmen gut extrahirt, zur Ausfällung etwa in der alkalischen Lösung befindlichen Bleies Kohlensäure eingeleitet, bis das Aetzkali in Carbonat überführt ist, durch ein Filter decantirt, der Rückstand mit einer Lösung von Natriumcarbonat gekocht, endlich filtrirt, und mit siedendem Wasser, dem man etwas Natriumcarbonat zugefügt hat, gewaschen, bis die Waschwasser mit Chlorbarium nicht mehr reagiren.

Filtrat und Waschwasser werden in einem Kolben aufgefangen, darin mit Salzsäure angesäuert, bis alle Kohlensäure entwichen ist, hierauf wiederholt mit Salzsäure abgedampft, um alle Salpetersäure zu verjagen, der Rückstand mit 2 cbcm Salzsäure befeuchtet, Wasser zugefügt, erhitzt, filtrirt und Chlorbarium in mässigem Ueberschuss zugesetzt. Man lässt absetzen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, trocknet, äschert das Filter ein, gibt den Niederschlag hinzu und glüht.

Der geglühte Niederschlag wird, um ihn rein zu erhalten, wiederholt mit verdünnter Salzsäure erhitzt, dann die Flüssigkeit verdünnt durch ein kleines Filterchen abgegossen, das Filtrat unter Zusatz einiger

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 9, S. 407.
[2]) Ebenda, Bd. 16, S. 339.

Tropfen Chlorbarium im Wasserbade fast zur Trockne gedampft, verdünnt, durch das kleine Filterchen abfiltrirt, dieses ausgewaschen, getrocknet und in einer Platinspirale über dem Platintiegel verascht, worin die Hauptmasse des indessen getrockneten Bariumsulfalts enthalten ist, dann werden beide vereinigt geglüht und gewogen.

Sind die Salzsäure oder die Aufschliessungsmittel nicht frei von Schwefelsäure, so bestimmt man die Menge derselben darin, arbeitet mit gewogenen, beziehentlich gemessenen Mengen derselben, und bringt die Menge des Bariumsulfats in Abzug, welche den verwendeten Mengen Reagentien entspricht, ehe man auf Schwefel berechnet.

Abbrände werden fein gepulvert und 1 g des trockenen Pulvers mit 5 Thln. eines Gemenges von 4 Thln. wasserfreiem Natriumcarbonat und 1 Thl. Kalisalpeter wie vorher gemischt, mit einer Lage dieser Aufschliessungsmittel überdeckt, und wie früher angegeben verfahren.

Bestimmung des Schwefeldioxyds in Röstgasen.

Zu Freiberg ist zur Bestimmung des Gehalts der in die Schwefelsäurekammern eintretenden Gase der folgende in Fig. 134, a. f. S., dargestellte Apparat im Gebrauche [1]). *A* ist das Absorptionsgefäss von Glas, welches mit einem Deckel aus Blech luftdicht geschlossen ist; in diesem befinden sich zwei Oeffnungen, durch deren eine ein rechtwinklig gebogenes Messingrohr *b* hindurchgeht, das mit einem Dreiweghahn *c* versehen ist, und an welches ein in eine Spitze ausgezogenes nahe zum Boden reichendes Glasrohr *d* luftdicht eingekittet ist. Die zweite Oeffnung ist mit einem Korkpfropf geschlossen, durch welchen ein ebenfalls rechtwinklig abgebogenes Glasrohr *f* gesteckt ist; der Kork wird mit einer innen mit Schraubenmuttern versehenen Hülse luftdicht festgemacht. Das aus Blech gefertigte Gefäss *B* dient als Aspirator und ist durch ein Ansatzrohr mittelst eines Kautschukschlauchs mit dem Absorptionsgefäss in Verbindung gesetzt; es endigt in eine mit dem Hahn *a* verschliessbare in eine Spitze auslaufende Röhre. *C* ist ein gläserner Messcylinder.

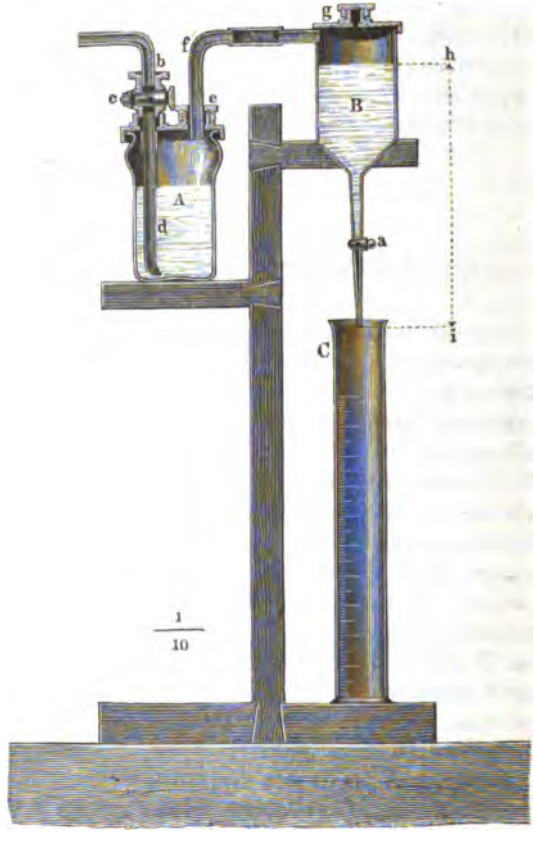
Behufs Bestimmung des Gehalts eines Gases an schwefliger Säure wird diese durch einen Kautschukschlauch nach *A* geleitet, jedoch der Apparat vorher luftdicht verschlossen; es geschieht dieses in der Art, dass man zuerst den Hals bei *e* öffnet, *A* zu etwa $^2/_3$ mit Wasser füllt, und durch die sonst geschlossene Oeffnung bei *g* auch *B* ziemlich anfüllt. Man setzt nun in *A* etwas Jodlösung (1,27 g Jod in Jodkalium zu 1 Liter gelöst) und etwas Stärkelösung hinzu, wodurch

---

[1]) F. Reich, Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs zu Freiberg." Freiberg, 1858.

das Wasser blau gefärbt wird und nachdem man alle Oeffnungen und Hähne gut verschlossen hat, öffnet man den Hahn *a*, wónach so lange Wasser ausläuft, bis in Folge der Luftverdünnung in *A* und *B* das Wasser in *B* durch den Druck der äusseren atmosphärischen Luft getragen wird. Nachdem so der Verschluss luftdicht hergestellt ist, schliesst man *a* und stellt den Hahn *c* so, dass das zu untersuchende Gas nach *A* eintritt, worauf man *a* so weit öffnet, dass das Wasser aus *B*

Fig. 134.



nur langsam ausfliesst und das Gas in einzelnen Blasen durch das Glasrohr *d* nach *A* gelangt, sowie aber die Entfärbung des blauen Wassers in *A* vollendet ist, wird *a* rasch geschlossen. Man öffnet jetzt bei *e* und setzt ein gemessenes Volum Jodlösung hinzu, wodurch das Wasser wieder blau gefärbt wird, schliesst hierauf *e* gut, und öffnet vorsichtig den Hahn *a*; es fliesst nun abermal Wasser aus, das man so lange abtropfen lässt, bis die Flüssigkeit in der Röhre *d* in Folge der innen neuerdings

verdünnten Luft bis zur Spitze herabgedrückt wird. Man schliesst dann schnell den Hahn *a*, setzt den gläsernen Messcylinder unter *B*, öffnet nun *c* und *a* vorsichtig und lässt Wasser bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit in *A* ablaufen, was gegen Ende sehr schnell vor sich geht; sowie die Entfärbung eingetreten ist, schliesst man rasch *a*, und liest die Menge des ausgelaufenen Wassers in dem Glascylinder ab.

1 cbcm der Jodlösung entspricht 0,32 mg Schwefeldioxyd, und hat man nach *A* zur Entfärbung *n* cbcm der Jodlösung eingebracht, so zeigen dieselben 0,00032 . *n* g schweflige Säure an; bei 0° Temperatur und 758 mm Barometerstand entsprechen dieselben einem Volumen von 0,1104 . *n* cbcm. Sind nun *m* die Anzahl Cubikcentimeter des ausgeflossenen Wassers, so ergibt sich ohne Rücksicht auf Barometer- und Thermometerstand das Volumprocent an schwefliger Säure in dem untersuchten Gas aus der Formel:

$$V^0/_0 = \frac{11{,}04 \,.\, n}{m + 0{,}1104 \,.\, n}.$$

Eine Correction wegen Thermometer- und Barometerstand ist gewöhnlich nicht erforderlich, und der Fehler, welchen man durch Absorption anderer Gase (hauptsächlich der Kohlensäure) mit der schwefligen Säure zugleich macht, kann für die in der Praxis dienenden Resultate unbeachtet gelassen werden. Ebenso schadet der Gehalt eines Gases an Wasserdampf nicht, wenn die Rohrleitung lang genug war, um das Gas auf die Temperatur der umgebenden Luft abzukühlen.

Nach mehreren gemachten Versuchen färbt sich die entfärbte Flüssigkeit nach einiger Zeit von selbst wieder blau, weil ihr Gehalt an Jodwasserstoffsäure so gross geworden ist, dass sie sich zersetzt und Jod frei werden lässt. Man muss dann das Gefäss *A* entleeren und frisches mit Stärkekleister versetztes Wasser einfüllen.

Die Höhe der Wassersäule *h i* ist dann zu messen und in Rechnung zu nehmen, wenn eine Correction wegen des Barometer- und Thermometerstandes vorgenommen werden soll; doch reicht es, wie schon oben bemerkt, in den meisten Fällen hin, das Gasvolumen aus der hier mitgetheilten einfachen Formel zu ermitteln.

Kochsalz.

Das durch Versieden natürlicher oder künstlich erzeugter Soolen dargestellte Kochsalz ist nie absolut rein, und enthält gewöhnlich geringe Mengen von Kalk, Bittererde, Eisen, Schwefelsäure und manchmal auch Jod und Brom. Man prüft dasselbe auf seine Reinheit, indem man Proben der Lösung davon mit kohlensaurem Natron und Chlorbarium (Kalk und Schwefelsäure), dann mit gelbem Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wo sich keine Trübungen oder Färbungen zu erkennen geben dürfen, dann darf nach Zusatz von Chlorwasser oder Chlorkalklösung zugetröpfelter Stärkekleister nicht gebläut werden (Jod). Brom erkennt man, wenn man die Salzlösung mit Chlorgas sättigt, und mit Aether schüttelt, worauf sich der ätherische Auszug gelb färbt.

Das Kochsalz besteht aus 60,66 Theilen Chlor und 39,34 Theilen Natrium; natürlich vorkommendes Kochsalz ist selten rein farblos, sondern mehr weniger gefärbt in allen Farben, hat Glasglanz, ist spröd, Härte 2, specif. Gew. 2,1 bis 2,2. Im Kolben verknistert alles Salz in Folge mechanisch eingeschlossenen Wassers, auf Kohle schmilzt es und verdampft in starker Hitze, im Platindraht geschmolzen färbt es die äussere Flamme gelb, bei Zusatz von etwas Kupferoxyd und Phosphorsalz schön blau.

Chemische Untersuchung des Kochsalzes nach Fresenius. Das Kochsalz wird fein verrieben, und 10 g davon in einem Becherglase in Wasser aufgelöst, dann die Lösung in einen Halbliterkolben filtrirt, der gewöhnlich bleibende aber geringe Rückstand gut ausgewaschen und der Kolben bis zur Marke vollgefüllt. Bleiben aber kleine weisse Körperchen zurück, so werden dieselben auf eine Reibschale gebracht, fein verrieben, Wasser aufgegossen und digerirt, absetzen gelassen, das Klare abgegossen, der Rückstand wieder verrieben u. s. f. bis alles gelöst ist, worauf erst der Kolben bis zur Marke vollgefüllt wird. Ein unlöslicher Rückstand wird getrocknet, geglüht, gewogen und dann qualitativ geprüft.

Zur Bestimmung des Chlors werden 50 cbcm abpipettirt, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, Silbernitratlösung im Ueberschuss zugesetzt, der Niederschlag erwärmt, durch Schütteln vereinigt,

decantirt, vorsichtig in einen Tiegel mit hohen Wänden gespült, getrocknet und endlich über der Lampe anfangs langsam, dann soweit erhitzt, bis er zu schmelzen anfängt; hierauf lässt man erkalten und wägt. Man kann das Chlorsilber auch abfiltriren, dasselbe trocknen und dann vom Filter vorsichtig trennen; man bringt zuerst das Filter in den Tiegel, verascht dieses, setzt etwas Salpetersäure zu, verdampft dieselbe, dann einige Tropfen Salzsäure, verdampft auch diese, gibt jetzt erst das Chlorsilber dazu und glüht wie früher. 100 Theile Chlorsilber enthalten 24,72 Theile Chlor.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure werden 150 cbcm genommen, dieselben mit Salzsäure etwas angesäuert, zum Sieden erhitzt und Chlorbariumlösung im Ueberschuss zugefügt; man erhält dann noch einige Zeit in einer dem Sieden nahen Temperatur, lässt absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit durch ein Filter, kocht noch den Niederschlag mehrere Male mit Wasser aus, decantirt stets durch ein Filter, filtrirt endlich, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt. 100 Theile Bariumsulfat enthalten 34,31 Theile Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Kalks und der Magnesia nimmt man 150 cbcm, versetzt dieselben mit soviel Salmiak, dass durch Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht, setzt oxalsaures Ammoniak hinzu, lässt 12 Stunden an einem warmen Orte absetzen, giesst dann die klare Lösung durch ein Filter und löst den Niederschlag im Becherglase in Salzsäure; diese Lösung wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und nochmal mit Ammoniumoxalat gefällt, absetzen gelassen und filtrirt. Der getrocknete Niederschlag wird vom Filter getrennt, zuerst das Filter auf dem Tiegeldeckel oder in einer Platinspirale derart verascht, dass die Asche in den Tiegeldeckel fällt, der Niederschlag aber in den Tiegel gebracht, mit dem umgekehrten Deckel bedeckt und 10 bis 15 Minuten bei schwacher Rothgluth des Tiegelbodens erhitzt; nach dem Auskühlen wird der Tiegel sammt Inhalt gewogen, sodann der Niederschlag mit etwas Wasser befeuchtet, mit Curcumapapier auf seine Reaction geprüft, und wenn dieses gebräunt wurde, dasselbe abgespült, ein Stückchen kohlensaures Ammoniak dazugegeben, verdampft und endlich wie vorhin geglüht. Ist das Gewicht jetzt grösser, so wird diese Operation so oft wiederholt, bis die Wägungen übereinstimmen. Der geglühte Niederschlag soll rein weiss und darf höchstens nur ganz schwach grau gefärbt sein; 100 Theile Calciumcarbonat enthalten 56 Theile Kalkerde.

Das Filtrat von dem Kalk wird mit phosphorsaurem Natron im Ueberschuss versetzt, mit einem Glasstab umgerührt, ohne die Wände des die Flüssigkeit enthaltenden Glasgefässes zu berühren, 12 Stunden absetzen gelassen, filtrirt und der Niederschlag mit einem mit Ammoniak versetzten Wasser gewaschen, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit auf Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterlässt. Man trocknet dann, verascht zunächst das Filter im Platindeckel, bringt den Niederschlag dazu und glüht bei aufgelegtem Deckel anfangs schwach, später

stärker, worauf man erkalten lässt und wägt. 100 Theile pyrophosphorsaure Magnesia enthalten 36,04 Theile Bittererde.

Zur Bestimmung des Natrons werden 50 cbcm Salzlösung in einer Platinschale mit etwa $^1/_2$ cbcm Schwefelsäure versetzt, zur Trockne gedampft und geglüht, kohlensaures Ammoniak zugesetzt, abgedampft und abermal geglüht, um das saure Natronsalz in ein neutrales zu verwandeln, und sodann bedeckt gewogen. Der neutrale Rückstand enthält die Sulfate des Natrons, Kalks und der Magnesia; zieht man davon die auf Sulfate umgerechneten Mengen des Kalks und der Magnesia ab, so findet man die Menge des schwefelsauren Natrons, von welchem 100 Gewichtstheile 32,39 Theile Natrium enthalten.

Für die Bestimmung des Wassers bringt man eine genau gewogene Menge des fein zerriebenen Kochsalzes in einen bedeckten Platintiegel, stellt diesen in einen grösseren ebenfalls bedeckten, wägt, erwärmt erst längere Zeit gelinde, dann stärker und wägt nach dem Erkalten wieder. Der Gewichtsverlust entspricht dem Wasser in dem Kochsalze.

Ueber die Bestimmung von Brom, Jod und anderen im Kochsalz in höchst geringen Spuren vorkommenden Stoffe geben die Lehrbücher über analytische Chemie die nöthige Anleitung.

Die auf den österreichischen Salinen in Verwendung stehenden Pfündigkeitsaräometer entsprechen den folgenden specifischen Gewichten, wobei jeder Grad am Aräometer bei 15° R. je 1 Pfund Kochsalz in einem österreichischen Cubikfuss Soole entspricht.

Specif. Gew.	Grade am Aräometer oder Pfunde Kochsalz in 1 c′ Soole
1,0000	0
1,0124	1
1,0246	2
1,0367	3
1,0485	4
1,0604	5
1,0719	6
1,0834	7
1,0946	8
1,1059	9
1,1169	10
1,1279	11
1,1388	12
1,1494	13
1,1601	14
1,1705	15
1,1809	16
1,1912	17
1,2078	18,639.

Um aus den aräometrischen Angaben die Löthigkeit, d. i. den Procentgehalt einer Soole an Kochsalz, zu finden, gibt Buchholz die folgende Formel an:

$$p = \frac{13900\,m}{(103 - \sqrt{m})\,(1000 + m)},$$

und zur Aufsuchung der Pfündigkeit dient die Formel:

$$p^1 = \frac{9{,}174\,m}{103 - \sqrt{m}},$$

worin p die Gewichtsprocente Salz in der Auflösung,
p^1 die gesuchten Pfunde in 1 preuss. Cubikfuss Soole, und
m die Uebergewichtsgrade bedeuten, um welche die Soolenschwere die des Wassers = 1000 bei 15° R. (= 18,75° C.) übertrifft.

Bischof theilt zur Aufsuchung des Procentgehaltes der Soolen an Kochsalz aus den aräometrischen Bestimmungen die folgende, für eine Beobachtungstemperatur von 15° R. giltige Tabelle mit:

Specif. Gewicht	Procente Kochsalz
1,00712	1
1,01242	2
1,02146	3
1,02868	4
1,03594	5
1,04324	6
1,05058	7
1,05796	8
1,06539	9
1,07286	10
1,08038	11
1,08795	12
1,09556	13
1,10323	14
1,11095	15
1,11872	16
1,12655	17
1,13443	18
1,14237	19
1,15038	20
1,15844	21
1,16657	22
1,17476	23
1,18302	24
1,19135	25
1,19975	26

Tabellen zur Berechnung der Probenresultate für die Eisenprobe mit Jod und Natriumhyposulfit nach F. Mohr.

Tabelle I.

Titre des $Na_2S_2O_3$ (12 bis 13 g davon = 1 l) für 0,1 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Hyposulfitlösung für 20 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen metallischem Eisen in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35,0	**3**,571	**7**,142	**10**,713	**14**,284	**17**,855	**21**,426	**24**,997	**28**,568	**32**,139	**35**,712
35,1	561	122	683	244	805	366	927	488	049	612
35,2	550	100	650	200	750	300	850	400	**31**,950	500
35,3	540	080	620	160	700	240	780	320	860	400
35,4	530	060	590	120	650	180	710	240	770	300
35,5	520	040	560	080	600	120	640	160	680	200
35,6	511	022	533	044	555	066	577	088	599	112
35,7	501	002	503	004	505	006	507	008	509	012
35,8	491	**6**,982	473	**13**,964	455	**20**,946	437	**27**,928	419	**34**,912
35,9	481	962	443	924	405	886	367	848	329	812
36,0	471	942	413	884	355	826	297	768	239	712
36,1	462	924	386	848	310	772	234	696	158	625
36,2	452	904	356	808	260	712	164	616	068	525
36,3	442	884	326	768	210	652	094	536	**30**,978	425
36,4	433	866	299	732	165	598	031	464	897	337
36,5	423	846	269	692	115	538	**23**,961	384	807	237
36,6	415	830	245	660	075	490	905	320	735	150
36,7	405	810	215	620	025	430	835	240	645	050
36,8	396	792	188	584	**16**,980	376	772	168	564	**33**,962
36,9	387	774	161	548	935	322	709	096	483	875
37,0	377	754	131	518	885	262	639	016	393	775
37,1	370	740	110	480	850	220	590	**26**,960	330	705
37,2	360	720	080	440	800	160	520	880	240	600
37,3	353	706	059	412	765	118	471	824	177	537
37,4	341	682	023	364	705	046	387	728	069	412
37,5	332	664	**9**,996	328	660	**19**,992	324	656	**29**,988	325

Tabelle I.

Titre des $Na_2S_2O_3$ (12 bis 13 g davon = 1 l) für 0,1 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Natriumhyposulfitlösung für 20 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen metallischem Eisen in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
37,6	3,323	6,646	9,969	13,292	16,615	19,938	23,261	26,584	29,907	33,237
37,7	315	630	945	260	575	890	205	520	835	150
37,8	306	612	918	224	530	836	172	448	754	062
37,9	297	594	891	188	485	782	079	376	673	32,975
38,0	288	576	864	152	440	728	016	304	592	887
38,1	280	560	840	120	400	680	22,960	240	520	800
38,2	271	542	813	084	355	626	897	168	439	712
38,3	263	526	789	052	315	578	841	104	367	637
38,4	255	510	765	020	275	530	785	040	295	550
38,5	240	480	720	12,960	200	440	680	25,920	160	400
38,6	237	474	711	948	185	422	659	896	133	375
38,7	228	456	684	912	140	368	596	824	052	287
38,8	221	442	663	884	105	326	547	768	28,989	212
38,9	212	424	636	848	060	272	484	696	908	125
39,0	205	410	615	820	025	230	435	640	845	050
39,1	196	392	588	784	15,980	176	372	568	764	31,962
39,2	188	376	564	752	940	128	316	504	692	887
39,3	180	360	540	720	900	080	260	440	620	800
39,4	175	350	525	700	875	050	225	400	575	750
39,5	163	326	489	652	815	18,978	141	304	467	637
39,6	156	312	468	624	780	948	092	248	404	562
39,7	147	294	441	588	735	882	029	176	323	475
39,8	140	280	420	560	700	840	21,980	120	260	400
39,9	132	264	396	528	660	792	924	056	188	325
40,0	125	250	375	500	625	750	875	25,000	125	250

Tabelle II.

Titre des $Na_2S_2O_3$ (12 bis 13 g davon = 1 l) für 0,1 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Natriumhyposulfit für 20 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Eisenoxydul in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35,0	**4,591**	**9,182**	**13,773**	**18,364**	**22,955**	**27,546**	**32,137**	**36,728**	**41,319**	**45,910**
35,1	575	150	725	300	875	450	025	600	175	750
35,2	564	128	692	256	820	384	**31,948**	512	076	642
35,3	555	110	665	220	775	330	885	440	**40,995**	550
35,4	535	070	635	140	675	210	745	280	815	353
35,5	525	050	575	100	625	150	675	200	705	250
35,6	514	028	542	056	570	084	598	112	626	141
35,7	500	000	500	000	500	000	500	000	500	000
35,8	485	**8,970**	455	**17,940**	425	**26,910**	395	**35,880**	365	**44,857**
35,9	477	954	431	908	385	862	339	816	293	771
36,0	462	924	386	848	310	772	234	696	158	627
36,1	451	902	353	804	255	706	157	608	059	511
36,2	438	876	314	752	190	628	066	504	**39,942**	382
36,3	425	850	275	700	125	550	**30,975**	400	825	254
36,4	413	826	239	652	065	498	891	304	717	138
36,5	400	800	200	600	000	400	800	200	600	000
36,6	390	780	170	560	**21,950**	340	730	120	510	**43,907**
36,7	377	754	131	508	885	262	639	016	393	778
36,8	366	732	098	464	830	196	562	**34,928**	294	662
36,9	354	708	062	416	770	124	478	832	186	548
37,0	341	682	023	364	705	046	387	728	069	418
37,1	332	664	**12,994**	328	660	**25,992**	324	656	**38,988**	328
37,2	320	640	960	280	600	920	240	560	880	200
37,3	311	622	933	244	555	866	177	488	799	110
37,4	295	590	885	180	475	770	065	360	655	**42,955**
37,5	284	568	852	136	340	704	**29,988**	272	556	840

Tabelle II.

Titre des $Na_2S_2O_3$ (12 bis 13 g davon = 1 l) für 0,1 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Natriumhyposulfit für 20 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Eisenoxydul in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
37,6	4,272	8,544	12,816	17,088	21,360	25,632	29,904	34,176	38,448	42,724
37,7	262	524	786	048	310	572	834	096	358	621
37,8	250	500	750	000	250	500	750	000	250	505
37,9	238	476	714	16,952	190	428	666	33,904	142	389
38,0	227	454	681	908	135	362	589	816	043	274
38,1	214	428	642	856	070	284	498	712	37,926	145
38,2	205	410	615	820	025	230	435	640	845	055
38,3	195	390	585	780	20,975	170	365	560	755	41,950
38,4	185	370	555	740	925	110	295	480	665	850
38,5	165	330	495	660	825	24,990	155	320	485	657
38,6	158	316	474	632	790	948	106	264	432	582
38,7	150	300	450	600	750	900	050	200	350	502
38,8	141	284	423	564	705	846	28,987	128	269	412
38,9	129	258	387	516	645	774	903	052	161	297
39,0	120	240	360	480	600	720	840	32,960	080	207
39,1	109	218	327	436	545	654	763	872	36,981	091
39,2	098	196	294	392	490	588	686	784	882	40,988
39,3	088	176	264	352	440	528	616	704	792	885
39,4	082	164	246	328	410	492	574	656	738	821
39,5	066	132	198	264	330	396	462	528	594	664
39,6	057	114	171	228	285	342	399	456	513	577
39,7	046	092	138	184	230	276	322	368	414	460
39,8	037	074	111	148	185	222	259	266	333	371
39,9	026	052	078	104	130	156	182	208	234	268
40,0	017	034	051	068	085	102	139	196	153	178

Tabelle III.

Titre des $Na_2S_2O_3$ (12 bis 13 g davon = 1 l) für 0,1 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Natriumhyposulfit für 20 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Eisenoxyd in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35,0	5,100	10,200	15,300	20,400	25,500	30,600	35,700	40,800	45,900	51,000
35,1	087	174	261	348	435	522	609	696	783	50,871
35,2	071	142	213	284	355	426	497	568	639	714
35,3	057	114	171	228	285	342	399	456	513	571
35,4	042	084	126	168	210	252	294	336	378	428
35,5	028	056	084	112	140	168	196	224	252	285
35,6	015	030	045	060	075	090	105	120	135	157
35,7	001	002	003	004	005	006	007	008	009	014
35,8	4,985	9,970	14,955	19,940	24,925	29,910	34,895	39,880	44,865	49,857
35,9	972	944	916	888	860	832	804	776	748	728
36,0	958	916	874	832	790	748	706	664	622	585
36,1	945	890	835	780	725	670	615	560	505	457
36,2	931	862	793	724	655	586	517	448	379	314
36,3	917	834	751	668	585	512	439	336	253	171
36,4	904	808	712	616	520	424	328	232	136	042
36,5	890	780	670	560	450	340	230	120	090	48,900
36,6	878	756	634	512	390	268	146	024	43,902	785
36,7	864	728	592	456	320	184	048	38,912	796	642
36,8	851	702	553	404	255	106	33,957	808	659	514
36,9	838	676	514	352	190	028	866	704	522	385
37,0	823	646	469	292	115	28,938	761	584	407	232
37,1	814	628	442	256	070	884	698	512	326	142
37,2	800	600	400	200	000	800	600	400	200	000
37,3	790	580	370	160	23,950	740	530	320	110	47,900
37,4	772	544	316	088	860	632	404	176	048	728
37,5	760	520	280	040	800	560	320	080	42,840	600

Tabelle III.

Titre des $Na_2S_2O_3$ (12 bis 13 g davon = 1 l) für 0,1 g Fe in cbcm	Verbrauchte Cubikcentimeter Natriumhyposulfit für 20 cbcm Erzlösung (2 g = 500 cbcm) entsprechen Eisenoxyd in Procenten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
37,6	4,747	9,494	14,241	18,988	23,735	28,482	33,229	37,976	42,723	47,471
37,7	735	470	205	940	685	410	145	880	615	357
37,8	722	444	166	888	610	332	054	776	498	228
37,9	701	402	103	808	505	206	32,907	608	309	100
38,0	696	392	088	784	480	176	872	568	264	46,964
38,1	685	370	055	740	425	110	795	480	165	857
38,2	672	344	016	688	360	032	704	376	048	728
38,3	660	320	13,980	640	300	27,960	620	280	41,940	607
38,4	650	300	950	600	250	900	550	100	850	500
38,5	628	256	884	512	140	768	396	024	652	285
38,6	624	248	872	496	120	744	368	36,992	616	242
38,7	611	222	833	444	055	666	277	888	499	114
38,8	600	200	800	400	000	600	200	800	400	000
38,9	586	172	758	344	22,930	516	102	688	274	45,867
39,0	578	156	734	312	890	468	046	624	202	785
39,1	565	130	695	260	825	390	31,955	520	085	656
39,2	553	106	659	212	765	318	871	424	40,977	535
39,3	543	086	629	172	715	258	801	344	887	435
39,4	535	070	605	140	675	210	745	280	815	357
39,5	518	036	554	072	590	108	626	144	662	185
39,6	508	016	524	032	540	048	556	064	572	085
39,7	495	8,990	485	17,980	475	26,970	465	35,960	455	44,957
39,8	485	970	455	940	425	910	395	880	365	857
39,9	472	944	416	888	360	832	304	776	248	742
40,0	464	928	392	856	320	784	248	712	196	642

Anhang.

Tabelle der Atomgewichte und der specifischen Gewichte der Elemente.

Name des Elementes	Bezeichnung und Werthigkeit	Atom-gewicht	Specifisches Gewicht
Aluminium	Al^{IV}	27,4	2,67
Antimon	Sb^{V}	122	6,72
Arsen	As^{V}	75	5,63
Barium	Ba^{II}	137	4,0
Beryllium	Be^{II}	9,3	2,1
Blei	Pb^{II}	207	11,38
Bor	B^{III}	11	2,68
Brom	Br	80	2,97
Cadmium	Cd^{II}	112	8,67
Cäsium	Cs	133	?
Calcium	Ca^{II}	40	3,1
Cerium	Ce^{II}	92	.
Chlor	Cl	35,5	2,45
Chrom	Cr^{IV}	52	6,81
Didym	Di^{II}	95	.
Eisen	Fe^{IV}	56	7,7
Erbium	E^{II}	112,6	.
Fluor	Fl	19	.
Gold	Au^{III}	197	19,5
Indium	In^{II}	75,6	.
Jod	J	127	4,98
Iridium	Ir^{IV}	197,4	21,15
Kalium	K	39	0,865
Kobalt	Co^{IV}	58,8	8,5
Kohlenstoff	C^{IV}	12	3,5
Kupfer	Cu^{II}	63,4	8,88
Lanthan	La^{II}	92	.

Name des Elementes	Bezeichnung und Werthigkeit	Atom-gewicht	Specifisches Gewicht
Lithium	Li	7	0,59
Magnesium	Mg^{II}	24	1,74
Mangan	Mn^{IV}	55	8,0
Molybdän	Mo^{VI}	96	8,6
Natrium	Na	23	0,972
Nickel	Ni^{IV}	58,8	8,8
Niobium	Nb^{V}	94	6,67
Osmium	Os^{IV}	199,4	21,3
Palladium	Pd^{IV}	106,6	11,8
Phosphor	P^{V}	31	1,84
Platin	Pt^{IV}	197,4	21,15
Quecksilber	Hg^{II}	200	13,59
Rhodium	Rh^{IV}	104,4	12,1
Rubidium	Rb	85,4	1,5
Ruthenium	Ru^{IV}	104,4	11,4
Sauerstoff	O^{II}	16	1,088
Schwefel	S^{II}	32	2,045
Selen	Se^{II}	79,4	4,28
Silber	Ag	108	10,5
Silicium	Si^{IV}	28	2,49
Stickstoff	N^{V}	14	0,972
Strontium	Sr^{II}	87,5	2,54
Tantal	Ta^{V}	182	10,78
Tellur	Te^{II}	128	6,18
Thallium	Tl	204	11,86
Thorium	Th^{IV}	231	7,7
Titan	Ti^{IV}	50	5,3
Uran	Ur^{IV}	120	18,4
Vanadin	V^{V}	51,3	5,5
Wasserstoff	H	1	0,069
Wismuth	Bi^{III}	208	9,799
Wolfram	W^{VI}	184	18,26
Yttrium	Y^{II}	61,7	61,7
Zink	Zn^{II}	65	6,86
Zinn	Sn^{IV}	118	7,29
Zirkonium	Zr^{IV}	89,6	4,2

Tabelle

zur Vergleichung einiger Pfundgewichte unter einander und mit dem Kilogramm.

Frankreich Kilogramm	Sachsen, Baden, Hessen-Darmstadt, Schweiz Zollpfund	England Pfund (avoir-du poids)	Preussen (Hannover, Kurhessen), Braunschweig Weimar, Württemberg Pfund	Baiern Pfund	Oesterreich Pfund	Dänemark, Norwegen Pfund	Schweden Schalpfund	Russland Pfund (1 Pud = 40 Pfund)
1	2,0000000	2,2045970	2,1380720	1,7857140	1,7856750	2,0027680	2,3510630	2,6862026
0,5000000	1	1,1022990	1,0690360	0,8928571	0,8928377	1,0013840	1,1755320	1,3431013
0,4535976	0,9071952	1	0,9698240	0,8099957	0,8099781	0,9084507	1,0664370	1,1636710
0,4677110	0,9354220	1,0311140	1	0,8351982	0,8351800	0,9367166	1,0996180	1,2563445
0,560000	1,1290000	1,2345740	1,1973210	1	0,9999782	1,1215500	1,3165950	1,4042734
0,5600122	1,1200240	1,2346010	1,1973470	1,0000220	1	1,1215740	1,3166240	1,5043012
0,4993090	0,9986180	1,1007750	1,0675590	0,8916232	0,8916038	1	1,1739070	1,3412451
0,4253395	0,8506790	0,9377023	0,9094066	0,7595348	0,7595183	0,8518563	1	1,1516817
0,4095000	0,8190000	0,9027824	0,8755404	0,7312498	0,7312500	0,8201334	0,9627592	1

Schmelztemperaturen der Metalle.

Kalium	58½° C.	
Natrium	95,6° C.	
Lithium	180° C.	
Zinn	230 „	
Wismuth	264 „	
Thallium	290 „	
Blei	334 „	
Zink	423 „	
Antimon	450 „	
Cadmium	455 „	
Silber	1023 „	
Gold	1037 „	
Kupfer	1090 „	
Kobalt	1400 „	
Gusseisen	1500 „	bis 1700° C.
Mangan, Nickel, Molybdän, Uran, Palladium	1600 „	
Tellur	1775 „	
Stahl	1700 „	bis 1900° C.
Wolfram	1700 „	
Stabeisen	1900 „	bis 2100° C.
Platin	2534 „	
Iridium	2700 „	
Quecksilber	— 40 „	

Bezeichnung der Temperaturen.

525° C.	Beginnendes Glühen.
700 „	Dunkle Rothgluth.
800 „	Beginnende Kirschrothgluth.
900 „	Starke Kirschrothgluth.
1000 „	Völlige „
1100 „	Dunkle Gelbgluth.
1200 „	Helle „
1300 „	Weissgluth.
1400 „	Starke Weissgluth.
1500 „ bis 1600° C.	Blendende „

In Blaugluth (Deville) schmelzen feuerfeste Tiegel wie Glas.

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

Abdampfen 121.
Abstrich 306, 310.
Absoluter Wärmeeffect der festen Brennstoffe 133.
Absoluter Wärmeeffect der Gase 157.
Abtreiben 301.
Abzug 306, 310.
Aequivalent fossiler Brennstoffe 143.
Aescher 54.
Aetzammoniak 93.
Aetzkali (Aetznatron) 90, 99.
Aetzkalk 429.
Alkohol 224, 240, 383.
Aluminatschlacken 7.
Amalgam 6, 207.
Amalgamprobe 387.
Ambos 24.
Ammoniumcarbonat 91.
Ammoniumferrosulfat 176.
Ammoniummolybdat 236.
Analyse des Eisens 240.
— des Kupfers 296.
— des Bleies 365.
— der Uranoxydalkalien 425.
— des Kochsalzes 456.
— der Verbrennungsgase 146.
Anglesit 352.
Annabergit 398.
Ansieden 300.
Ansiedeprobe 299.
Ansiedescherben 50.
Anthrazit 130.
Antimon 419, 91, 107.
— im Blei 363.
Antimon im Zinn 395.
Antimonblende 419.
Antimonblüthe 419.
Antimonium crudum 420.
Antimonerze 419.
Antimonii regulus 420.
Antimonnickel 398.
Antimonnickelglanz 398.
Antimonit 419.
Antimonproben auf trockenem Wege 420.
— auf nassem Wege 421.
Antimonsilber 297.
Antimonsilberblende 297.
Arsen 441, 91, 107.
— im Eisen 239.
— im Kupfer 294.
— im Zinn 395.
— im Blei 364.
Arseneisen 441.
Arsengläser 442.
Arseniciren 399.
Arsenkies 441.
Arsenikkobaltkies 409.
Arsenopyrit 441.
Arsenproben auf trockenem Wege 442.
— auf nassem Wege 443.
Arsensilberblende 297.
Argentit 297.
Aschengehaltsbestimmung 131.
Atakamit 243.
Auflösen 120.
Aufschliessen 120.
Auftragblech 21.
Auge 24, 301.
Auripigment 443.
Aushiebprobe 110.
Aussüssen 124.
Azurit 243.

B.

Becherglas 70.
Belgische Probe 354.
Beschicken 117.
Betriebsprobe 1.
Bisilicat 7, 117.
Blackband 166.
Blasebalg 24.
Blauerz 166.
Blaufarbenglas 410.
Blättererz 333.
Blei 351, 90, 106.
Bleiblech 90.
Bleierze 351.
Bleiglanz 298, 351.
Bleiglätte 87, 90.
Bleioxychlorid 134.
Bleioxyd 90.
Bleipapier 369, 371.
Bleiproben auf trockenem Wege 352.
— auf nassem Wege 360.
Bleisack 303.
Bleischwere 246.
Bleivitriol 352.
Bleiweiss 88.
Blicken des Silbers 302.
Blumen des Silbers 302.
Blutlaugensalz, gelbes 90, 93, 372.
— rothes 373.
Blutstein 165.
Bohnerz 165.
Bohrer 19.
Bohrprobe 110.
Borax 88, 94.
Boraxglas 88.
Bornit 241.
Boulangerit 351.
Bournonit 351.
Braunbleierz 352.
Brauneisenstein 165.
Braunkohlen 130.
Braunkohlenkoks 130.
Braunit 432.
Braunstein 431.
Breithauptit 398.
Brennen 113.
Brennmaterialien 129.
Brennstoffproben 131.
Brennwerth 133.
Bromsilber 297.
Bronzeprobe 391.
Büretten 61.
Buntkupfererz 241.

C.

Calamin 366.
Calciniren 113.
Calomel 385.
Calorien 135.
Capellen 54.
Capellenform 55.
Capellenzug 303.
Cassiterit 390.
Cementkupfer 293.
Centnergewicht 16.
Cerussit 351.
Chalcantit 243.
Chalcopyrit 241.
Chalcosin 241.
Chamäleon 173.
Chamoisit 166.
Chloantit 398.
Chlorationsprobe 346.
Chlorcalciumröhren 79.
Chlornatrium 91.
Chlorsilber 297.
Chrom 426.
Chrom in Eisenerzen 429.
Chromeisenstein 426.
Chromerze 426.
Chromit 426.
Chromproben 426.
Cinnabarit 385.
Colofonium 27.
Colorimetrische Probe auf Eisen 220.
— Probe auf Kohlenstoff im Eisen und Stahl 228.
— Probe auf Kupfer 280.
— Probe auf Kobalt 415.
Combinirte Blei- und Silberprobe 304, 358.
— trockene und nasse Bleiprobe 359.
— trockene und nasse Goldprobe 335.
— trockene und nasse Zinnprobe 392.
Concentrationsprobe 299, 334.
Controleprobe 1, 64.
Cornische Probe auf Kupfer 248.
— Probe auf Zinn 391.
Correctionsgewichte 18.
Couleur 412.
Covellin 242.
Cubarilla 241.
Cuprit 242.
Cyanammonium 274.
Cyankalium 87, 90, 275.

D.

Decantiren 123.
Desarseniciren 401.
Destillationsprobe auf Zink 367
— auf Quecksilber 386.
Destilliren 116.
Destillirofen 45.
Deutsche Probe auf Eisen 167.
— Probe auf Kupfer 243.
— Probe auf Zinn 391.
Discrasit 297.
Docimasie 1.

E.

Einlösungsprobe 1.
Eintragalöffel 23.
Eintränkscherben 50.
Eischälchen 15.
Eisen 164, 104.
Eisenerze 164.
Eisenglanz 165.
Eisenglimmer 165.
Eisenhammerschlag 90.
Eisenhydroxyd 165, 369.
Eisenkies 91, 166, 243.
Eisenoxyd 90, 165.
Eisenoxyduloxyd 165.
Eisenproben auf trockenem Wege 167.
— auf nassem Wege 171.
Eisensalze 166.
Eisenspath 166.
Eisentiegel (Kohlentiegel) 52, 54.
Elayl 149.
Elektrolyse 71.
Elektrolytische Bestimmung des Kupfers 254.
— Bestimmung des Bleies 361.
— Bestimmung des Zinks 375.
— Bestimmung des Quecksilbers 389.
— Bestimmung des Nickels 404.
— Bestimmung des Kobalts 415.
— Bestimmung des Mangans 438.
Elementaranalyse 75.
Elemente, galvanische 72.
Empfindlichkeit der Wage 12.
Englische Eisenprobe 171.
— Kupferprobe 248.
— Zinnprobe 391.
Erdkobalt 410.
Erythrin 410.
Erze 3.
Eschel 412.
Essigsäure 92.
Eugenglanz 298.
Exsiccator 21.

F.

Fällen (Präcipitiren) 124.
Fällungsanalysen 127.
— auf Kupfer 261.
— auf Silber 317.
— auf Blei 361.
— auf Zink 368.
— auf Nickel 403.
— auf Kobalt 413.
— auf Mangan 435.
Fahlerz 242.
Federglätte 302.
Ferricyankalium 373.
Ferrocyankalium 90, 93, 262.
Ferroferrioxyd 200.
Ferromangan 430.
Feilen 19.
Feinprobe 306.
Filtriren 121.
— unter Absaugen der Flüssigkeit 122.
Filtrirtrichter 70.
Flammen 81.
Fliegenstein 442.
Flinz 166.
Flugstaub 11.
Fluorammonium 231.
Fluormetalle 93.
Flusssäure 93.
Flüsse (Zuschläge) 85.
— Prüfung derselben 94.
Flussspath 90.
Flusswage 15.
Formel einer Schlacke 8.
Franklinit 166.
Freieslebenit 298.

G.

Gabelkluft 23.
Galenit 351.
Galmei (edler) 366.
Garmachen 246, 251.
Garspanprobe 111.
Gasanalyse 148.
Gasbürette 150.
Gasgiebigkeit der Steinkohlen 141.
Gasmuffelofen 33.
Gasometer 79.
Gebläseofen 42.
Gekrätz (Geschur) 11.
Gelbeisenstein 165.
Gelbbleierz 352.
Gersdorffit 399.
Geschur (Gekrätz) 11, 298.
Gewichte 11.
Gewichtsanalytische Bestimmung von Alkalicarbonat 95.
— Eisen 221.
— Kupfer 252.
— Blei 360.
— Zink 374.
— Platin 380, 382.
— Nickel 404.
— Antimon 421.
— Chromoxyd 427.
— Uranoxyduloxyd 423.
— Arsen 443.
— Braunstein 436, 437.
— Schwefel in Steinkohlen 141.
— „ „ Schwefelerden 448.
— „ „ Kiesen 448.
— Chlor im Kochsalz 456.
— Kalk „ „ 457.
— Magnesia im Kochsalz 457.
— Schwefelsäure „ „ 457.
— Natron „ „ 458.

Gewichtanalytische Bestimmung von Wasser im Kochsalz 458.
„ in Brennstoffen 132.
Gichtschwamm 11.
Gichtstaub 11.
Giessbleche 23.
Giessbuckel 23.
Glanzkobalt 409.
Glaserz 297.
Glasplatten 70.
Glaspulver 88, 91.
Glaskopf, brauner 165.
— rother 165.
Glasröhren für Löthrohrversuche 84.
Glasstäbe 70.
Glätte 87, 90.
Glühen 124.
Gold 333, 91, 107.
Goldglühtiegel 338.
Goldlegirungen 336.
Goldmünzen 336.
Goldprobe auf trockenem Wege 334.
— auf nassem Wege 346.
Goldspitze 349.
Göthit 165.
Grammesgewicht 16.
Graphit 61, 85.
— im Roheisen 224.
Graphittiegel 51.
Graubraunsteinerz 432.
Grauspiessglanzerz 419.
Grünbleierz 352.

H.

Haarkies 398.
Haarsieb 19.
Hämatit 165.
Hahnbürette 64.
Hammer 24.
Hartblei 363.
Hartmanganerz 432.
Hausmannit 432.
Heizkraft (pyrometrischer Wärmeeffect) 158.
Heerd 298.
Hessische Tiegel 51.
Hohofengase 148.
Holz 129.
Holzasche 55.
Holzkohle 85. 130.
Holzkohlenpulver 85.
Holzkohlenmuffelofen 27.
Holzkohlenwindofen 35.
Hornsilber 297.
Hydroxyde 5.
Hydrostatische Probe auf Silber 366.
Hydrozinkit 307.

I. J.

Ilmenit 166.
Indicator 127.
Indicatoren: Stärkekleister 201.
— Rhodankalium 202.
— Schwefelzink 263.
— Ferrihydroxyd 369.
— Nitroprussidnatrium 369, 403.
— Uranlösung 373.
Inguss 23.
Jamesonit 351.
Jod 199.
Jodit 297.
Jodkalium 199.
Jodkaliumpapier 362.
Jodlösung 197.
Jodsilber 297.
Jungfernquecksilber 385.

K.

Käse 39, 53.
Kaliapparate 78.
Kalilauge 78, 98, 150.
Kali, pyrogallussaures 150, 153.
Kalisalpeter 87.
Kaliumbichromat 195.
Kaliumbisulfat 93.
Kaliumcarbonat 98.
Kaliummolybdat 236.
Kalk 90.
Kalktiegel 53.
Kammkies 166.
Karatgewicht (Goldmarkgewicht) 17.
Kelchtutten 54.
Kerargyrit 297.
Kieseleisenstein 166.
Kieselgalmei 366.
Kieselzinkspath 366.
Kläre 55.
Klemme 338.
Kluft 23.
Knochenasche 55.
Kobalt 409.
Kobaltblüthe 410.
Kobalterze 409.
Kobaltin 409.
Kobaltkies 410.
Kobaltnitrat 94.
Kobaltproben auf trockenem Wege 410.
— auf nassem Wege 413.
Kobaltsolution 94.
Kochsalz 456, 91.
Köpfel 349.
Kohle 83, 91.
Kohlenausbeute 132.
Kohleneisenstein 166.
Kohlenkörbe 23.

Kohlenoxydgas 146, 153.
Kohlensäure 146, 152.
Kohlensaures Ammoniak 91.
Kohlenschaufeln 23.
Kohlensiebe 23.
Kohlenstoff im Eisen 224.
— im Kupfer 294.
— im Nickel 408.
Kohlentiegel 52.
Koks 85, 91, 130.
Koksausbeute 133.
Kokscapellen 56.
Koksmuffeloffen 27, 29.
Kolben 70.
Königswasser 92.
Korallenerz 385.
Kornblech 23.
Kornbürste 24.
Kornwage 14.
Kornzange 23.
Krämerwage 15.
Krätzen (Gekrätz) 6, 11.
Kreide 90.
Krokoit 352.
Krücke 23.
Kupfer 241, 106.
— im Eisen 239.
— im Silber 330.
Kupferchlorür 153, 220.
Kupfererze 241.
Kupferglanz 241.
Kupferglimmer 296.
Kupferindig 242.
Kupferkies 241.
Kupferlasur 243.
Kupferlösung, ammoniakalische 150, 281.
Kupferoxydul 292, 295.
Kupferproben auf trockenem Wege 243.
— auf nassem Wege 252.
Kupferschwärze 242.
Kupfersilberglanz 242.
Kupfersinter 246.
Kupfervitriol 243.

L.

Leadhillit 352.
Lebererz 385.
Leberkies 166.
Lech 6.
Lechprobe 447.
Legirungen 6.
Limonit 165.
Linneit 410.
Litrekolben 57.
Löllingit 441.
Löthrohr 80.
Löthrohrflamme 82.
Loupe 24.
Luftbad 19.

M.

Magnet 24.
Magneteisenstein 165.
Magnetkies 167.
Magnetit 165.
Magnesiamischung, ammoniakalische 236.
Malachit 242.
Mangan 431.
Mangan im Eisen 237.
Manganerze 431.
Manganit 432.
Manganproben 433.
Markasit 166.
Markgewicht 17.
Maassanalyse 125.
Maassanalytische Bestimmung von Alkalicarbonat 97.
— Eisen 172.
— Kupfer 261.
— Silber 317.
— Blei 361.
— Zink 368.
— Nickel 403.
— Kobalt 413.
— Quecksilber 388.
— Zinn 393.
— Antimon 421.
— Uran 424.
— Chrom 426.
— Mangan 433.
— Braunstein 435.
— Arsenige Säure 444.
— Schwefel 451.
— Schwefeldioxyd 453.
Maassflüssigkeiten: Chamäleon 173.
Kaliumbichromat 195.
Zinnchlorür 195, 212, 266.
Natriumhyposulfit 200, 263.
Kupferchlorür 220.
Schwefelnatrium 263.
Cyankalium 275.
Ferrocyankalium 262.
Ferricyankalium 373.
Kochsalz 317.
Rhodanammonium 327.
Rhodankalium 328.
Zehnteljodlösung 197, 444.
Zehntelnatriumhyposulfit 433.
Mehl 87.
Mehlscherben 51.
Meissel 19.
Melanglanz 298.
Mengkapsel 22.
Mengspatel 22.
Mercurblende 385.
Messcylinder 58.
Messgefässe 57.
— Prüfung derselben 57, 61, 69, 70.

Messkolben 57.
Messpipette 61.
Messingprobe 368.
Metalle 6.
Millerit 398.
Misspickel 441.
Möllerprobe 53, 164.
Molybdänsäureflüssigkeiten 236.
Mönch 52.
Morasterz 166.
Mörser 19.
Muffel 24, 54.
Muffelöfen 27.
Münzprobe 306.
Myargyrit 297.

N.

Nadeleisenerz 165.
Nässegehaltsbestimmung bei Erzen 111.
Nagyagit 333.
Nasturan 423.
Natriumcarbonat 93, 99.
Natriumhyposulfit 93, 200.
Natronkali 89, 93.
Natronkalk 137.
Natronsalpeter 87.
Nickel 398.
Nickelantimonkies 398.
Nickelarsenkies 399.
Nickelblüthe 399.
Nickelerze 398.
Nickelglanz 399.
Nickelin 398.
Nickelocker 399.
Nickelprobe auf trockenem Wege 399.
— auf nassem Wege 403.
Niederschlagsprobe auf Blei 353.
— auf Antimon 420.
Nonne 52.
Normallösung 126.
— von Natriumcarbonat 98.
— „ Kaliumbichromat 195.
— „ Kochsalz 317.
— „ Silber 318.
— „ Rhodanammonium 328.
— „ Kupferoxydammoniak 281.
Normalsäure 97.

O.

Oelbildendes Gas 149.
Ofenbruch 11, 298.
Ofensau 11, 298.
Osmi-Irid 380.
Oxydationsanalysen 127.
— auf Eisen 172.
— „ Kobalt 413.
— „ Antimon 421.
— „ Uran 424.
Oxydationsproben auf Zinn 393.
— auf Mangan 435.
— „ Arsen 444.
Oxydationsflamme 82.
Oxydationsstufen der Manganerze 438.
Oxyde 5.
Oxydschlacken 6.

P.

Passauer Tiegel 51.
Petzit 297.
Phosphor in Steinkohlen 142.
— in Eisen 235.
— „ Kupfer und Kupferlegirungen 294.
— „ Phosphorzinn und Zinnlegirungen 397.
Phosphorsalz 94.
Pincetten 24.
Pipetten 58.
Platin 380.
Platinblech 84.
Platindraht 84.
Platinerze 380.
Platinproben auf trockenem Wege 380.
— auf nassem Wege 383.
Platinsand 380.
Platinschalen 70.
Platintiegel 70.
Polianit 431.
Polybasit 298.
Polyxen 342.
Porcellanschalen 70.
Porcellantiegel 70.
Pottasche 89.
Pottaschenproben 94.
Präcipitiren 124.
Probenahme von Erzen 108.
— von Metallen und Legirungen 110.
Proben auf trockenem Wege auf Eisen 167.
— Kupfer 243.
— Silber 299.
— Gold 334.
— Blei 352.
— Zink 367.
— Platin 380.
— Zinn 390.
— Antimon 420.
— Nickel 399.
— Kobalt 410.
— Wismuth 417.
— Quecksilber 386.
— Arsen 442.
— Schwefel 447.
Proben auf nassem Wege auf Eisen 171.
— Kupfer 252.
— Silber 317.
— Gold 346.

Proben auf nassem Wege auf Blei 360.
— Zink 368.
— Platin 383.
— Quecksilber 388.
— Zinn 393.
— Nickel 399.
— Kobalt 413.
— Wismuth 418.
— Antimon 421.
— Chrom 426.
— Uran 423.
— Mangan 433.
— Arsen 443.
— Schwefel 450.
— „ in Steinkohlen 141.
Probenanschlag (Werthberechnung) 128.
Probenausgleichstabelle 128.
Probenblech 21.
Probenbrett 21.
Probegold 336.
Probenlöffel 24.
Probenschein 127.
Probesilber 326.
Probirblei 90.
Probircentner 16.
Probirer 1.
Probirgewichte 16.
Probirgezähe 19.
Probirgut 1.
Probirkunde (Probirkunst) 1.
Probirnadeln 24.
Probirreagentien 85.
Probirstein 24.
Probirwesen 3.
Proustit 297.
Prüfung der Wage 11, 12.
— der Gewichte 18.
— „ Messgefässe 70.
— „ Flüsse 94.
— „ Lösungsmittel 104.
— „ zum Probiren verwendeten Metalle 104.
Psilomelan 432.
Pyrargyrit 297.
Pyrrhotin 167.
Pyrit 91, 166.
Pyrogallussaures Kali 150.
Pyrolusit 431.
Pyromorfit 352.
Pyrostibit 419.
Pyrometrischer Wärmeeffect der Gase 158.
— Wärmeeffect fester Brennstoffe 162.

Q.

Qualitative Prüfung des Kupfers 292.
— Prüfung des Goldes 349.
— „ „ Zinks 378.
— „ „ Bleies 362.
Qualitative Prüfung des Quecksilbers 389.
— Prüfung des Zinns 394.
— „ „ Nickels 407.
— „ „ Antimons 422.
Quartation (Quartscheidung) 335.
Quarz 88.
Quecksilber 385.
Quecksilbererze 385.
Quecksilberhornerz 385.
Quecksilberoxyd 413.
Quecksilberproben auf trockenem Wege 386.
— auf nassem Wege 388.
Quellen 166.
Quetschhahnbürette 61.

R.

Raseneisenstein 166.
Rauschgelb 443.
Realgar 442.
Realgarprobe 442.
Reducirtafel 109.
Reductionsanalysen 127.
— auf Eisen 198.
— auf Kupfer 263.
Reductionsflamme 82.
Regulus 116.
Regulus antimonii 419.
Reibehammer 19.
Reibeplatte 19.
Reibschale 19.
Retorten 54.
Rhodanammonium 329.
Rhodankalium 202, 330.
Richtigkeit der Wage 11.
Rohsteinprobe 447.
Röllchenprobe 337.
Rösten 113.
— mit dem Hute 115.
Rösthaken 23.
Röstreductionsprobe auf Blei 356.
— auf Antimon 420.
Röstscherben 50.
Rothbleierz 352.
Rotheisenstein 165.
Rothgiltigerz, dunkles 297.
— lichtes 297.
Rothkupfererz 242.
Rothnickelkies 398.
Rothzinkerz 366.

S.

Safflor 412.
Saigern 116.
Saigerprobe auf Wismuth 417.
— auf Schwefelantimon 420.
Salpeter 87, 103.

Salpeterproben 99.
Salpetersäure 92, 104.
Salze 5.
Salzkupfererz 243.
Salzsäure 92, 104.
Sauerstoff 149.
Scheelbleierz 352.
Scheere 19.
Scheidetrog (Sichertrog) 348
Scherben 50.
Schilfglaserz 298.
Schlacken 6.
Schlackenformel 7.
Schlämmen 48, 390, 410.
Schlichwage 14.
Schmelzen 113.
Schmelzlöffel 23.
Schöpfproben 110.
Schraubstock 19.
Schrifterz 333.
Schuppen 401.
Schürhaken 23.
Schüttelapparate 324.
Schwärze 247.
Schwarzer Fluss 87, 89.
Schwarzkupfer 245.
Schwarzmachen 245.
Schwedische Probe 252.
Schwefel 446.
— in Eisen 233.
— „ Kupfer 294.
— „ Brennstoffen 141.
Schwefelarsen 443.
— im Schwefelantimon 422.
Schwefeldioxyd 152, 453.
Schwefelerze 446.
Schwefelkies 91, 166.
Schwefelnatrium 263.
Schwefelproben auf trockenem Wege 447.
— auf nassem Wege 450.
Schwefelsäure 92, 104.
Sesquisilicat 7, 119.
Sichertrog 24.
Siderit 166.
Siebe 23.
Silber 297, 91, 106.
— im Blei 363.
Silberantimonglanz 297.
Silbererze 297.
Silberfahlerz 297.
Silberglanz 297.
Silberkupferglanz 298.
Silberlegirungen 331.
Silbermünzen 308.
Silbernitrat 295.
Silberproben auf trockenem Wege 299.
— auf nassem Wege 317.
Silicium im Eisen 231.
Silicate 7.
Silicatschlacken 6.
Silicirungsstufe 8.
Singulosilicat 7, 117.
Skutterudit 409.
Smalte 410.
Smaltin 409.
Smithsonit 366.
Soda 89.
Solutionskolben 338.
Spatheisenstein 166.
Speerkies 166.
Speise 6.
Speiskobalt 408.
Sphalerit 366.
Sphärosiderit 166.
Spiegel 23.
Spleissen 246.
Spleisshaken 50.
Spleissscherben 50.
Spratzen des Silbers 302.
Spritzflasche 70.
Sprödglaserz 298.
Stabeisen (Kohlenstoff im) 228.
Stahl „ „ 228.
Stahlerz 385.
Stahlstein 166.
Stärkemehl 87.
Stärkekleister 201.
Staubprobe 339.
Stefanit 298.
Stein (Lech) 6.
Steinkohlen 130.
Steinkohlenkoks 130.
Steinkohlenmuffelofen 30.
Steinkohlenwindofen 40.
Steinmannit 351.
Stickstoff 146, 149, 153, 240.
Stockscheere 19.
Stolzit 297.
Strahlkies 166.
Stromeierit 242, 298.
Sublimation 116.
Sublimirprobe 442.
Subsilicat 7, 117.
Substitutionswägung 15.
Sumpferz 166.
Sylvanit 333.

T.

Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate bei Brennstoffuntersuchungen 144.
— bei der Salpeterprüfung 101.
— „ „ Eisenprobe mit Chamäleon 189.
— bei der Eisenprobe mit Jod und Natriumhyposulfit 460.
— bei der Eisenprobe mit Natriumhyposulfit 206.
— bei der Eisenprobe mit Zinnchlorür 214.

Tabellen zur Aufsuchung der Probenresultate bei der Kupferprobe mit Zinnchlorür 270.
— bei der Kupferprobe mit Cyankalium 276.
— bei der Kupferprobe (colorimetrisch) 286.
— bei der Silberprobe mit Kochsalz 326.
Tabelle der Beschickungsverhältnisse für die trockene Silberprobe 310.
— für Beschickungsermittelungen 119.
— der absoluten Wärmeeffecte der Brennstoffe 136.
— der specifischen Wärmen gasförmiger Brennstoffe 159.
— der Verbrennungstemperaturen 162.
— „ Feingehalte der Silbermünzen 308.
— der Feingehalte der Goldmünzen 336.
— der specifischen und der Atomgewichte der Elemente 466.
— der Schmelztemperaturen der Metalle 469.
— der Bezeichnung der Temperaturen 469.
— zur Vergleichung der älteren Pfundgewichte mit dem Kilogramm 468.
— für das Pfündigkeitsaräometer 457.
— „ „ Procentenaräometer 458.
Talg 87.
Tara 16.
Tellursilber 297.
Tesseralkies 409.
Tetraëdrit 242.
Thermometer 70.
Thon 46, 88.
Thonanalysen 49.
Thonerdetiegel 51.
Tiegel 51.
Tiegelschmelzprobe 304.
Tiegelzange 23.
Titaneisenstein 166.
Titre 57, 126.
Titrestellung (Ermittelung des Wirkungswerths) 126.
Titrirproben auf Alkalien 97.
— auf Salpetersäure 102.
— „ Eisen 172.
— „ Kupfer 261.
— „ Silber 317.
— „ Blei 361.
— „ Zink 368.
— „ Quecksilber 388.
— „ Zinn 393.
— „ Nickel 403.
— „ Kobalt 413.
— „ Antimon 421.
— „ Chrom 426.
— „ Uran 424.
— „ Mangan 433.
Titrirproben auf Arsen 444.
— auf Schwefel 451.
Torf 129.
Torfkohle 130.
Trichter 70.
Trisilicat 7, 117.
Trocknen 124.
Trommelsieb 10.
Tupfprobe 111.
Tutten 53.

U.

Uebermangansaures Kalium 173.
Uhrgläser 70.
Ullmannit 398.
Umschmelzen 116.
Unterlagen bei Löthrohrversuchen 83.
Untersätze 39, 53.
Unterschwefligsaures Natron 198.
Unterscheidung echten Silbers von unechten Leguren 331.
— echten Goldes von unechten Leguren 349.
Untersuchung der Brennstoffe 131.
— des Eisens 223.
— „ Kupfers 292.
— „ Silbers 330.
— „ Bleies 362.
— „ Goldes 349.
— „ Zinks 378.
— „ Zinns 394.
— „ Antimons 422.
— „ Quecksilbers 389.
— „ Nickels 407.
— „ Kochsalzes 457.
— der Verbrennungsgase 146.
— „ Bronzemünzen 397.
— „ Nickelmünzen 407.
Uran 423.
Uranerze 423.
Urangelb 425.
Uranlösung 373.
Uranoxydoxydul 423.
Uranpecherz 423.
Uranproben 423.

V.

Valentinit 419.
Vanadinit 352.
Ventilbüretten 29.
Veraschungsprobe 131.
Verbrennungsgase 146.
Verbrennungsröhren 77.
Verbrennungsofen 77.
Verbrennungstemperatur 158.
Verbrennungswärme 135, 157.
Verdampfungskraft 140.
Verkohlungsprobe 132.

Verkokungsprobe 133.
Vitriolkies 166.
Vollpipette 59.
Volumetrische Proben auf Eisen 172.
— auf Kupfer 261.
— „ Silber 317.
— „ Blei 361.
— „ Zink 368.
— „ Nickel 403.
— „ Kobalt 413.
— „ Quecksilber 388.
— „ Zinn 393.
— „ Chrom 426.
— „ Uran 424.
— „ Antimon 421.
— „ Mangan 433.
— „ Arsen 444.
— „ Schwefel 451.
— „ Schwefeldioxyd 453.

W.

Wad 432.
Wage 11.
Wägen 15.
Wardein 1.
Wasser 92, 104.
Wasserbad 21.
Wassergehaltsbestimmung in Brennstoffen 132.
— im Kochsalz 458.
— „ Braunstein 440.
Wasserkies 167.
Wärmecapacität 159.
Wärmeeffect, absoluter 133, 157.
— specifischer 140.
— pyrometrischer 158, 162.
Weichmanganerz 431.
Weingeistlampen 70.
Weinstein 87.
Weisser Fluss 89.
Weissbleierz 351.
Weisserz 166.
Weissgiltigerz 297.
Weissnickelkies 398.
Weizenmehl 87.
Werthberechnung 128.
Wiesenerz 166.
Willemit 366.
Windöfen 35.
Wirkungswerth 57.
Wischzeug 323.
Wismuth 417.
— im Blei 365.
Wismutherze 417.
Wismuthglanz 417.
Wismutin 417.
Wismuthocker 417.
Wismuthproben auf trockenem Wege 417.
— auf nassem Wege 418.
Wolfram im Zinn 396.
Wulfenit 352.
Wurtzit 366.
Wurzeln 303.

Y.

Ypser Tiegel 51.

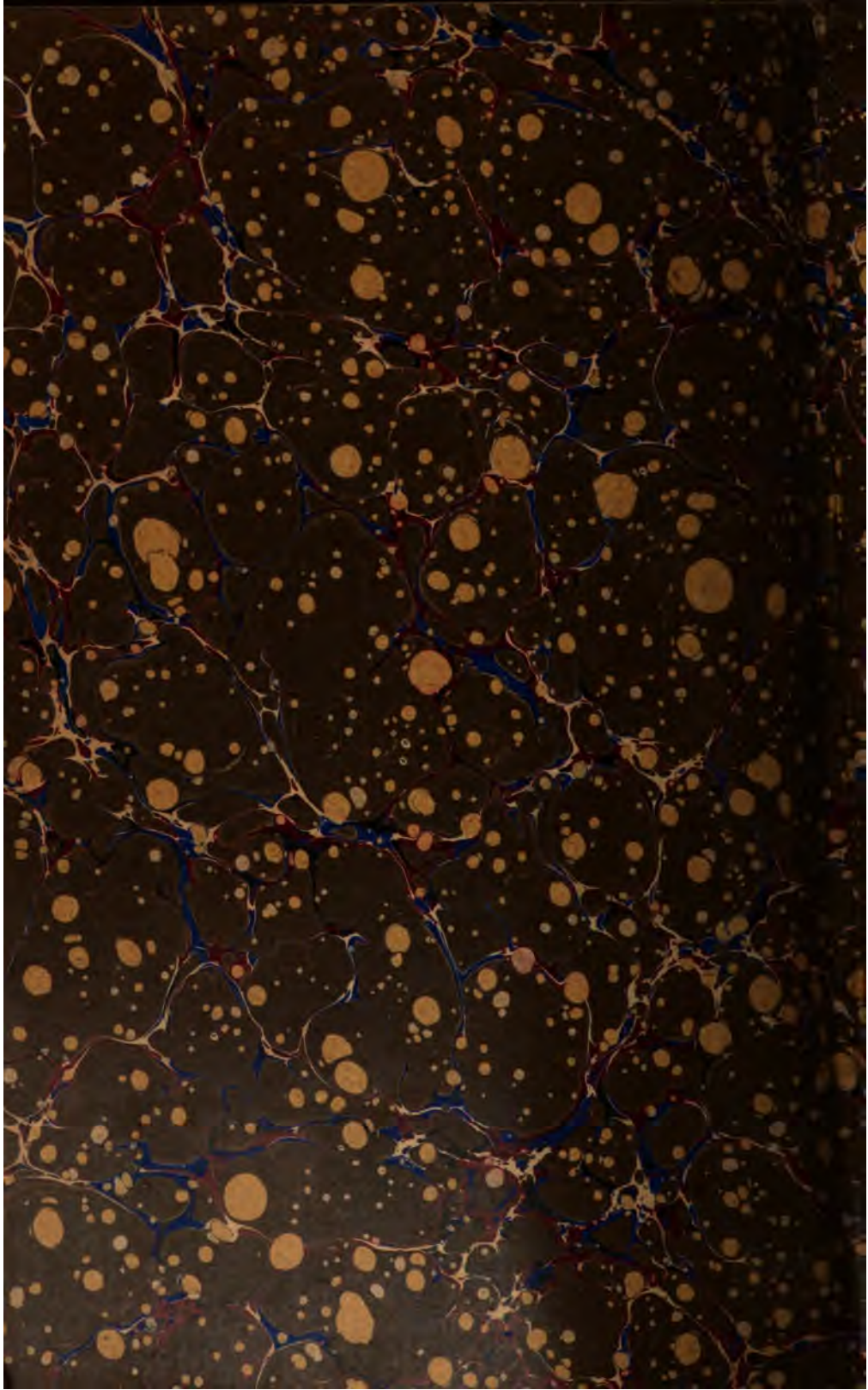
Z.

Zaffer 412.
Zehntelnormallösung 126.
— von Kaliumbichromat 196.
— von Jod 197.
— „ Silber 318.
— „ Kochsalz 318.
— „ Rhodanammonium 329.
— „ Natriumhyposulfit 433.
Ziegelerz 242.
Zink 366, 105.
Zinkblende 366.
Zinkblüthe 366.
Zinkerze 366.
Zinkit 366.
Zinkspath 366.
Zinkproben auf trockenem Wege 367.
— auf nassem Wege 368.
Zinn 390.
Zinnchlorür 195.
Zinnerze 390.
Zinnober 385.
Zinnoxydul im Zinn 395.
Zinnproben auf trockenem Wege 390.
— auf nassem Wege 393.
Zinnstein 390.
Zucker 87.
Zugessen (Zugöfen) 35.
Zuschläge (Flüsse) 6, 85.

Berichtigungen.

Seite 13, Zeile 10 von unten lies: Zehntheilung statt Zahntheilung.
„ 16 „ 9 „ „ „ halbe milliems statt milliems.
„ 40 „ 10 „ „ „ Holzkohlenfeuerung statt Holzfeuerung.
„ 77 „ 16 „ „ „ 70 — 80 cm statt 50 — 60 cm.
„ 96 „ 20 „ „ „ Schwefelalkali statt ätzendes Alkali.
„ 98 „ 22 „ „ „ ober statt oder.
„ 116 „ 4 „ oben „ Oxyden oder Salzen statt Oxyden.
„ 118 „ 7 „ unten „ oder statt mit.
„ 133 „ 4 „ „ „ Wärmeeffecte statt Brenneffecte.
„ 139 „ 14 „ „ „ Brennkraft statt Heizkraft.
„ 234 „ 6 „ „ „ Fällung statt Füllung.
„ 259 „ 9 „ oben „ in das Filtrat statt durch das Filter.
„ 270 „ 11 „ unten Colonne 7 lies: 21 statt 31.
„ 329 „ 4 „ oben lies: mit Rhodansalzlösung statt der Rhodansalzlösung.
„ 341 „ 4 „ „ „ braunen Dämpfe statt Gase.
„ 341 „ 13 „ unten „ Speise statt Legur.
„ 413 „ 14 „ „ „ zwiebelroth statt roth.

In den Anmerkungen auf Seite 69 lies: 217 statt 317.
„ „ „ „ „ 413 „ 420 „ 429.
„ „ „ „ „ 44 „ 229 „ 129.



YC 18942

TN550
B32

GB704